

JANAINA LISI LEITE

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
FORMADOS POR RESINA FENÓLICA E FIBRAS DE BAGAÇO DE
CANA COMO REFORÇO**

FLORIANÓPOLIS, NOVEMBRO DE 2002

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
FORMADOS POR RESINA FENÓLICA E FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA COMO
REFORÇO**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

JANAINA LISI LEITE

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTÔNIO AUGUSTO ULSON DE SOUZA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ALFREDO TIBÚRCIO NUNES PIRES

FLORIANÓPOLIS - SC

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE RESINA
FENÓLICA REFORÇADO COM FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA**

JANAINA LISI LEITE

**Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciências e
Engenharia de Materiais**

**Especialidade ciências e engenharia de materiais e aprovada em sua forma final pelo
programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais**

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza – Orientador

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires – Co-orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago – Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Dachamir Hotza (EQA/UFSC) - Presidente

Profª. Dr. Ana Maria Maliska (EMC/UFSC)

Prof. Dr. Valdir Soldi (QMC/UFSC)

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado (EQA/UFSC)

“Dedico este trabalho aos meus pais: Carmem e Milton e à minha irmã Luana, pelo incentivo constante e por sempre fazerem parte da minha vida”

*“Aprender é uma coisa de que a mente nunca
se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”*

(Leonardo Da Vinci)

AGRADECIMENTOS

No decorrer deste trabalho muitas foram as pessoas que deram sua contribuição, sendo de forma direta ou indireta para o enriquecimento do mesmo, com grande gratidão gostaria de agradecer:

Ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza por sua orientação, estímulo e apoio prestados, que tiveram papel fundamental para a realização deste trabalho.

Ao Professor Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, pela co-orientação, disposição, informações e sugestões dadas, que foram muito importantes e enriquecedoras para este trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), à coordenadoria do curso de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Aos funcionários do PGMAT: Rosângela, Eliane e Hugo, e ao funcionário do CPGENQ: Edivilson, pela atenção e dedicação.

Ao pessoal do LABMAT pelo apoio prestado durante os ensaios mecânicos e de MEV, e em especial ao aluno Rodrigo Borin pela ajuda na realização do ensaio de impacto.

Aos amigos do POLIMAT, pelo auxílio prestado e amizade.

Ao pessoal do USICON pela confecção dos moldes e outros serviços prestados.

Ao Sr. Francisco (Chico) do Departamento de Engenharia Rural da UFSC, pela ajuda durante a moagem das fibras de bagaço de cana.

Aos meus queridos amigos do Labmassa: Ronald, Clarice, Jaime (agora em Chapecó), Gabriela e Tatiana, pelo apoio, amizade e companheirismo. E em especial ao Anderson, Juarez e Ricardo pelas dicas e disposição em me ajudar sempre que precisei.

À minha grande amiga Lorena e ao meu querido amigo Antônio Pedro, pelo auxílio e apoio em momentos difíceis e pela amizade sincera.

Ao Phillip, pela paciência, companheirismo e força que muito contribuiu e ainda contribui para a minha vida.

À minha maravilhosa família, que sempre me apoiou, incentivou e acreditou em mim e nas minhas capacidades, como pessoa e como profissional.

A Deus por guiar meus passos, me dar força para enfrentar os contratempos da vida, e por fazer acreditar em mim mesma e na minha capacidade.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	vi
Siglas.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
 1- INTRODUÇÃO.....	 01
1.1- Justificativa e Contribuição do Trabalho.....	02
1.2 – Objetivos do Trabalho.....	03
1.2.1 – Objetivos específicos.....	03
1.3- Delineamento do trabalho.....	04
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
2.1 – Resina Fenólica.....	05
2.1.1 – Histórico.....	06
2.1.2 – Reação fenol e formaldeído.....	07
2.1.3 – Propriedades e aplicações.....	11
2.2 – Compósitos.....	13
2.2.1 – Aplicações dos compósitos.....	15
2.2.2 – Compósitos utilizando fibras como reforço.....	17
2.2.3 – Fibras Vegetais.....	19
2.3 – Bagaço de Cana.....	21
2.3.1 – Características.....	22
2.3.2 – Caracterização morfológica.....	24
2.3.3 – Composição química	25
2.4 – Tratamento Superficial das Fibras.....	27
2.4.1 – Tratamento álcali (mercerização).....	29
2.5 – Caracterização de Polímeros.....	30
2.5.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
2.5.2 – Espectroscopia no infravermelho.....	31
2.5.3 – Massa específica.....	32

2.5.4 – Absorção de água.....	32
2.5.5 – Dureza Shore.....	32
2.5.6 – Resistência ao impacto Charpy.....	33
2.5.7 – Resistência à tração.....	34
3 – MATERIAL E MÉTODOS.....	35
3.1 – Material.....	35
3.2 – Métodos.....	36
3.2.1 – Preparação do compósito.....	36
3.2.2 – Caracterização dos componentes e do compósito.....	42
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 – Caracterização das Fibras de Bagaço de Cana e Resina Fenólica.....	49
4.1.1 – Teor de umidade das fibras de bagaço de cana.....	49
4.1.2 – Perda de massa das fibras de bagaço de cana após tratamento superficial com NaOH.....	50
4.1.3 – Análise granulométrica.....	50
4.1.4 – Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	51
4.1.5 – Microscopia eletrônica de varredura.....	53
4.2 – Caracterização das Propriedades do Compósito de Resina Fenólica Reforçado com Fibras de Bagaço de Cana.....	55
4.2.1 – Microscopia eletrônica de varredura.....	55
4.2.2 – Ensaio de massa específica.....	60
4.2.3 – Ensaio de absorção de água.....	61
4.2.4 – Ensaio de contração.....	63
4.2.5 – Ensaio de dureza Shore D.....	64
4.2.6 – Ensaio de tração.....	66
4.2.7 – Ensaio de impacto Charpy.....	71
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	74
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

Lista de Figuras

Figura 1 - Reação de condensação para formação da resina fenolformaldeído (resina fenólica).....	08
Figura 2 - Processo para a formação de resina fenólica.....	09
Figura 3 – Unidade de produção de resina fenólica.....	09
Figura 4 – Reação de formação do agente de cura hexametenotetramina.....	10
Figura 5 – Estrutura da resina Novolaca com agente de cura hexametenotetramina.....	10
Figura 6 – Estrutura da resina Novolaca.....	11
Figura 7 – Classificação dos compósitos.....	15
Figura 8 – Exemplos de compósitos utilizando fibras com reforço: (a) fibras descontínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas aleatórias e (c) fibras contínuas unidirecionais.....	17
Figura 9 – Modelo de carro (Mercedez E-class) mostrando componentes interiores feitos de fibras vegetais.....	20
Figura 10 – Estrutura da celulose.....	26
Figura 11 – Modelo mostrando as modificações das fibras: (a) física e (b) química.....	28
Figura 12 – Modelo típico de gráfico tensão-deformação.....	34
Figura 13 – Fluxograma com as etapas para o desenvolvimento do compósito.....	37
Figura 14 – Moinho para tecido vegetal.....	37
Figura 15 – Extração das fibras em soxhlet.....	38
Figura 16 – Moldes utilizados na confecção dos corpos de dimensões: (a) 50,8 mm de diâmetro e 3,2 mm de espessura e (b) 100 x 10 x 1 mm.....	41
Figura 17 – Prensa hidráulica com aquecimento.....	41
Figura 18 – Durômetro para ensaio de dureza Shore.....	46
Figura 19 – Equipamento universal utilizado para o ensaio de tração.....	47

Figura 20 – Equipamento para ensaio de impacto Charpy.....	48
Figura 21 – Gráfico do percentual mássico em função da faixa granulométrica das fibras de bagaço de cana.....	50
Figura 22 – Espectro de infravermelho para resina fenólica curada e não curada, respectivamente.....	52
Figura 23 - Espectro de infravermelho para as fibras de bagaço de cana não tratadas e tratadas com solução de NaOH.....	53
Figura 24 – Micrografias da superfície das fibras de bagaço de cana com granulometria G1: (a) e (b) não tratadas, (c) e (d) tratadas com solução de NaOH.....	54
Figura 25 – Micrografias da fratura dos corpos de prova reforçados com fibras de granulometria G2: (a) com 29% de fibras não tratadas, (b) com 29% de fibras tratadas, (c) com 69% de fibras não tratadas e (d) com 69% de fibras tratadas.....	56
Figura 26 - Micrografias da fratura dos corpos de prova reforçados com fibras de granulometria G1: (a) com 29% de fibras não tratadas, (b) com 29% de fibras tratadas, (c) com 69% de fibras não tratadas e (d) com 69% de fibras tratadas.....	58
Figura 27 – Micrografias da fratura dos corpos de prova com granulometria G1: (a) e (b) com 29% de fibras tratadas superficialmente com solução de NaOH, com aumento de 600x.....	59
Figura 28 – Micrografia da fratura do corpo de prova com granulometria G1 e percentual de 69% de fibras sem tratamento, com aumento de 300x.....	59
Figura 29 - Massa específica dos compósitos em função do percentual de fibras, granulometria e tratamento superficial das fibras.....	61
Figura 30 – Ensaio de absorção de água para resina fenólica sem fibras e para os compósitos com diferentes granulometrias e percentuais de fibras tratadas e não tratadas superficialmente.....	63

Figura 31 – Ensaio de dureza para a resina fenólica sem fibras e para os compósitos com diferentes granulometrias e percentuais de fibras tratadas e não tratadas superficialmente.....	65
Figura 32 – Foto dos corpos de prova do compósito fraturado mediante ensaio de tração.....	67
Figura 33 – Curva tensão-deformação do compósito.....	68
Figura 34 – Resistência à tração para a resina fenólica sem fibras e para os compósitos com diferentes granulometrias e percentuais de fibras tratadas e não tratadas superficialmente.....	69
Figura 35 – Módulo de elasticidade para a resina fenólica sem fibras e para os compósitos com diferentes granulometrias e percentuais de fibras tratadas e não tratadas superficialmente.....	70
Figura 36 – Resistência ao impacto para a resina fenólica sem fibras e para os compósitos com diferentes granulometrias e percentuais de fibras tratadas e não tratadas superficialmente.....	72

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Nomes comerciais e fabricantes mais conhecidos de resina fenólica.....	12
Tabela 2 – Principais compósitos poliméricos de aplicação em engenharia.....	16
Tabela 3 – Composição química do bagaço de cana.....	25
Tabela 4 – Boletim técnico da resina fenólica.....	35
Tabela 5 – Variáveis e níveis do planejamento experimental.....	39
Tabela 6 – Experimentos realizados de acordo com o planejamento experimental 2 ³ no desenvolvimento do compósito.....	40
Tabela 7 – Resultados do ensaio de contração.....	64

Siglas

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

G1 – Faixa granulométrica entre 0,420-0,177 mm

G2 – Faixa granulométrica entre 0,177-0,088 mm

HMTA – Hexametilenotetramina

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NaOH – Hidróxido de sódio

NTG1 – Corpo de prova com fibras não tratadas e granulometria entre 0,420-0,177 mm

NTG2 - Corpo de prova com fibras não tratadas e granulometria entre 0,177-0,088 mm

TG1 – Corpo de prova com fibras tratadas com solução de NaOH e granulometria entre 0,420-0,177 mm

TG2 - Corpo de prova com fibras tratadas com solução de NaOH e granulometria entre 0,177-0,088 mm

RESUMO

O desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos utilizando fibras vegetais como reforço é crescente e vêm conquistando novos segmentos de mercado, pois as fibras vegetais apresentam baixo custo, biodegradabilidade, menor densidade e boas propriedades mecânicas. Neste trabalho foi desenvolvido um material compósito, a partir de fibras de bagaço de cana como reforço em resina fenólica. Foram avaliadas as influências das variáveis granulometria, tratamento superficial das fibras com hidróxido de sódio e o percentual das fibras na preparação e propriedades do compósito. Para a caracterização dos componentes e do compósito foram utilizadas técnicas de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades físico-químicas e mecânicas deste material foram estudadas através de ensaios normatizados de massa específica, absorção de água, contração, resistência à tração, dureza Shore D e resistência ao impacto. Os resultados obtidos demonstraram uma grande influência do tratamento superficial das fibras sobre as propriedades mecânicas, especialmente a resistência à tração e ao impacto, devido a uma maior adesão das fibras com a matriz. Os compósitos com 30% de fibras apresentaram os melhores resultados nos ensaios de resistência à tração, dureza Shore D e absorção de água em relação aos compósitos com 70% de fibras, sendo que para a resistência ao impacto os melhores resultados foram observados para o compósito com 70% de fibras. As faixas granulométricas influenciaram nas propriedades mecânicas e físico-químicas para as composições analisadas, mas de forma pouco significativa. A adição de fibras de bagaço de cana como reforço em matriz de resina fenólica melhora as propriedades mecânicas em relação a resina fenólica sem fibras e reduz o custo do compósito, sugerindo desta forma um vasto campo de aplicação industrial do produto que vão desde a confecção de móveis até peças para automóveis.

ABSTRACT

The development of polymeric material composites using vegetable fibers as reinforcement is increasing and it is taking new market segments, because the vegetal fibers have low cost, biodegradability, low density and good mechanical properties. In this work a composite was developed, using cane bagasse fibers as reinforcement in a phenolic resin matrix. The influence of the following variables were evaluated: fibers particle size, superficial treatment of the fibers with a NaOH solution and the percentage of the fibers in the preparation of the composite. For the characterization of the components and the composites, infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were utilized. The physical-chemical and mechanical properties of this material were studied through the standard tests of specific mass, water absorption, contraction, hardness Shore D and impact strength. The obtained results demonstrated a great influence of the superficial treatment of the fibers on the mechanical properties, specially the tensile strength and impact, due to a larger adhesion of the fibers with the matrix. The composites with 30% of fibers presented the best results in the tensile strength, hardness Shore D and water absorption in relation to the composites with 70% of fibers, and for the impact strength the best results were observed for the composite with 70% of fibers. The particle size of the fibers influenced the mechanical and physical-chemical properties for the analyzed compositions, but it was not very significant. The addition of cane bagasse fibers as reinforcement in the phenolic resin matrix leads to an improvement in some mechanical properties in relation to the phenolic resin without them, and reduces the costs of the composite suggesting an industrial applicability of the product from furniture manufacture to parts production for automobile manufacturing.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

Visando atender às novas necessidades do mercado, a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais têm sido objeto de muitos trabalhos científicos, incluindo os compósitos de resinas termofixas.

Os materiais compósitos são obtidos através da combinação de dois ou mais materiais, onde um dos componentes é o matricial (geralmente polimérico) e o outro o reforço (fibra de vidro, fibra de carbono, fibras vegetais e outros). Esta combinação confere ao produto características particulares e propriedades específicas.

Nos últimos anos, ocorreu um rápido crescimento no emprego de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, produzindo uma combinação de alta performance, versatilidade e vantagens a custos favoráveis. As fibras vegetais tornaram-se uma importante classe de materiais de reforço, possuindo características que são de grande interesse na área de compósitos poliméricos, podendo-se destacar: baixa massa específica, baixo custo, biodegradabilidade, flexibilidade no processamento, por serem fontes renováveis e não tóxicas (Agrawal *et al.*, 2000). A substituição gradual das fibras sintéticas que são consideradas materiais tradicionais por esses novos materiais é outro aspecto que tem aumentado o consumo das fibras vegetais.

O Brasil é um grande produtor de cana-de-açúcar devido às grandes indústrias de álcool e açúcar, gerando desta forma uma elevada quantidade de bagaço, que é considerado sub-produto, onde na maioria das vezes, é queimado para a geração de calor. O bagaço de cana é constituído de celulose, hemiceluloses e lignina e possui características satisfatórias para a sua aplicação como reforço em matrizes poliméricas.

A resina fenólica é uma das mais importantes e antigas matrizes poliméricas para compósitos, oferecendo uma excelente combinação de baixo custo com boas propriedades físicas e elétricas, rápida cura e boa resistência química. Esta resina é resultante da reação de condensação entre fenol e formaldeído, onde formam-se ligações cruzadas, resultando em uma estrutura tridimensional, tornando-se um material termofixo. A resina fenólica é considerada um material frágil após a cura, resultando desta forma em uma baixa resistência à fratura. Para melhorar esta resistência, torna-se necessário o uso de reforços (fibras sintéticas ou vegetais) nestas matrizes.

1.1 – JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

O Brasil é um dos maiores produtores de açúcar e álcool etílico a partir da cana-de-açúcar, tendo consolidado esta posição com a criação do PRÓ ÁLCOOL. A geração de excedentes de bagaço de cana é estimada em 60 milhões de toneladas/ano, sendo uma das fontes mais importantes na geração de celulose. O bagaço de cana é geralmente jogado fora ou queimado para a geração de calor nas indústrias de álcool e açúcar, tratando-se portanto, de matéria-prima potencialmente sub-utilizada e de baixo custo. O crescimento na área de materiais compósitos utilizando fibras vegetais, deve-se ao fato destas serem um material de baixo custo e com boas propriedades físicas e mecânicas, podendo estes materiais terem diversas aplicações industriais, que vão desde a confecção de móveis e revestimentos até peças para o interior de automóveis.

Durante o estudo do emprego das fibras vegetais como reforço em compósitos, verificou-se a existência de diversos trabalhos, utilizando fibras de bagaço de cana como reforço em compósitos com diferentes matrizes poliméricas, mostrando viabilidade na utilização deste reforço além da possibilidade de redução de custos.

Este trabalho visa o desenvolvimento de um material compósito a base de resina fenólica e fibras de bagaço de cana, agregando-se valor à matéria-prima pelo uso mais nobre e contribuindo com a criação de um material que possui propriedades mecânicas e físico-químicas satisfatórias para o uso industrial, utilizando-se um material de baixo custo.

1.2 – OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um compósito de resina fenólica reforçado com fibras de bagaço de cana, bem como avaliar a influência das variáveis: composição do compósito, granulometria e tratamento superficial da fibras, sobre as propriedades mecânicas e físico-químicas do compósito.

1.2.1 – Objetivos Específicos

Para o desenvolvimento do compósito utilizando resina fenólica e fibras de bagaço de cana tem-se os objetivos específicos:

- Avaliar a influência das variáveis:
 - (a) percentual de fibras de bagaço de cana adicionada no compósito;
 - (b) faixas granulométricas das fibras utilizadas na preparação do compósito;
 - (c) tratamento superficial das fibras de bagaço de cana com solução de hidróxido de sódio.
- Caracterizar as propriedades microscópicas do compósito;
- Determinar as propriedades mecânicas e físico-químicas do compósito

1.3 – DELINEAMENTO DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em seis capítulos, onde o primeiro capítulo refere-se à introdução, onde são apresentados aspectos gerais do trabalho.

No segundo capítulo, abordando informações sobre resina fenólica, compósitos, bagaço de cana e tratamento superficial das fibras para uma melhor compreensão do trabalho, tem-se a revisão bibliográfica.

No terceiro capítulo, são apresentados material e métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho, vindo logo após, os resultados experimentais e as discussões, abordados no quarto capítulo.

No quinto capítulo, é apresentada a conclusão do trabalho e por fim, no sexto capítulo tem-se as referências bibliográficas utilizadas no decorrer do mesmo.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – RESINA FENÓLICA

As resinas fenólicas são as mais antigas dos polímeros termofixos, pois foram de certo modo os primeiros materiais genuinamente sintéticos conhecidos e desde sua produção inicial (1912) desenvolveram-se rapidamente e alcançaram importância industrial em todos os países para um grande número de aplicações (Miles e Briston, 1975). Estas resinas combinam dureza, rigidez e economia (devido ao seu baixo custo), com boas propriedades elétricas, excelente resistência ao calor, boas propriedades mecânicas e moldabilidade (Rosato, 1997).

As resinas fenólicas derivam da reação de condensação de fenóis (C_6H_3OH) e aldeídos, tais como o formaldeído ($HCHO$). A natureza química do fenol e formaldeído usados, o tipo e quantidade de catalisador, tempo e temperatura de reação representam um papel importante na definição das características da resina fenólica. Este controle determina a moldabilidade do produto durante o processamento e a confiabilidade de que após seu processamento tenha se convertido em um material duro, não reversível e durável (Lubin, 1969).

Quanto às características de fusibilidade, a resina fenólica se enquadra dentro de materiais termofixos (termorrígidos), pois não possui a capacidade de ser moldada várias vezes, sob a ação de calor e depois retornar às características anteriores quando houver um decréscimo na temperatura, como acontece com os termoplásticos, pois as cadeias macromoleculares estão unidas entre si por ligações químicas covalentes, formando uma estrutura tridimensional (Lucas *et al.*, 2001).

2.1.1 – Histórico

Através de experimentos reagindo fenóis com formaldeído, Baeyer em 1870, descobriu que tais produtos poderiam reagir resultando em substâncias resinosas que na época foram consideradas como tendo pequena significância comercial (Kopf, 1985). Foi somente no início do século XX que o interesse em torno destes produtos cresceu, com o objetivo de substituir a goma laca nas formulações de moldagem, foi exatamente assim que nasceu a primeira formulação contendo materiais fenólicos (Miles e Briston , 1975).

Segundo Miles e Briston, 1975, o sucesso da reação fenol-formol deve-se a Baekeland, que por volta de 1905-1910, realizou o primeiro trabalho sobre resina fenólica, comercialmente viável, como ficou registrado numa série de artigos e patentes. O grande interesse de sua descoberta residiu no fato de que o referido químico encontrou a maneira de controlar a reação ajustando a proporção exata dos dois reagentes, podendo desta forma parar a reação no momento desejado, mesmo em estágios intermediários.

O trabalho de Baekeland foi fundamental para a preparação de resinas fenólicas para todos os usos, incluindo resinas para adesivos, resinas de impregnação, pós para moldagem, resinas para fusão plástica, resinas para revestimentos superficiais, resinas para espuma e resinas trocadoras de íons.

Baekeland também desenvolveu a tecnologia de converter resina reativa, na qual após a cura tornava-se um material frágil, em artigos moldáveis através da adição de fibras de madeira ou mineral. Tais materiais após a moldagem apresentavam-se resistentes à temperatura e com baixo conteúdo de poros.

As primeiras indústrias de resina fenólica comercial foram a Bakelite GmbH, na Alemanha em 1910, e no mesmo ano nos Estados Unidos foi fundada a General Bakelite (Kopf, 1985).

2.1.2 - Reação Fenol e Formaldeído

A resina fenólica pura é obtida através da reação de condensação entre o fenol e o formaldeído. O processo consiste fundamentalmente no aquecimento dos reagentes até a condensação química, que pode ser acelerada pelo uso de catalisadores, ácidos ou básicos (Miles e Briston, 1975). Um esquema desta reação é apresentado na Figura 1.

As fases em que se processa a formação deste polímero são as seguintes: primeiramente o fenol reage com o formaldeído com a formação de *o*- e *p*-hidroximetilfenol. O hidroximetilfenol reage então com outra molécula de fenol, com perda de água e forma um composto em que dois anéis se ligam um ao outro por intermédio de um grupo $-CH_2-$, originando desta forma um produto de alta massa molecular relativa. Visto que em cada molécula de fenol há três posições susceptíveis de ataque, o produto final contém ligações cruzadas (reticulações), resultando portanto em uma estrutura tridimensional e rígida, transformando-se em um material duro e infusível, na qual não irá amolecer com aquecimentos subsequentes e pode ser retirado do molde sem aguardar resfriamento (VanVlack, 1984, Lubin, 1969, Morrison, 1990).

Por causa destas propriedades, é necessário o controle da combinação fenol/formaldeído para que o material tenha características moldáveis, onde este controle é acompanhado pelo uso de catalisadores (Lubin, 1969).

O emprego de catalisadores ácidos e básicos é uma forma de atuar no processo de polimerização de modo a flexibilizá-lo, sendo este papel decisivo para a engenharia de fabricação e moldagem, conduzindo a produção de resina fenólica através dos processos de um estágio e de dois estágios (Billmeyer, 1984). Se na relação molar entre fenol e formaldeído houver excesso molar de formaldeído e adição de catalisador alcalino (amônia ou soda cáustica), será formada a resina de um estágio chamada de Resol.

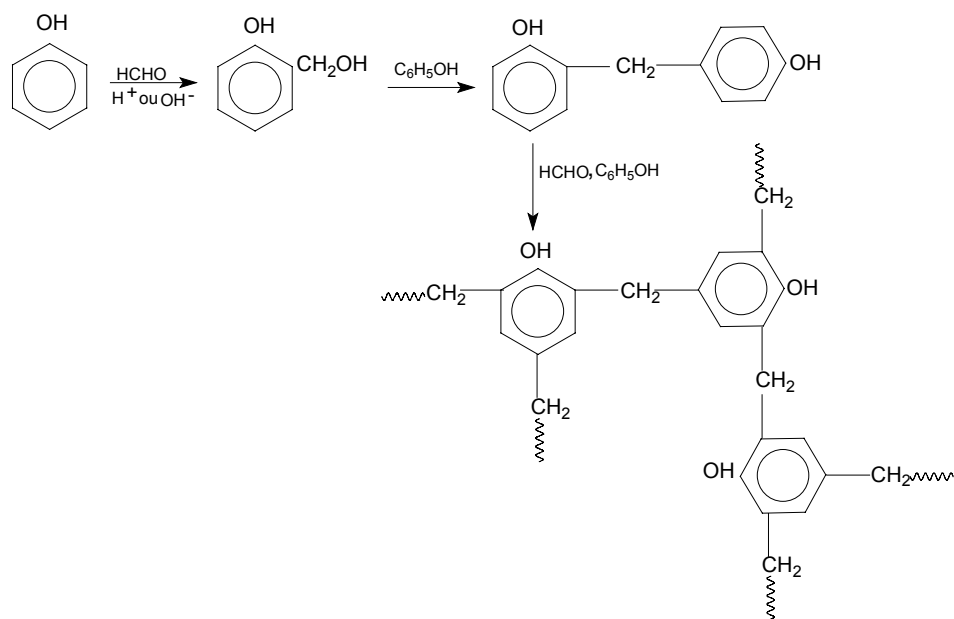


Figura 1 - Reação de condensação para formação da resina fenolformaldeído (resina fenólica).

Estas resinas assim formadas ainda possuem grupos metilol (-CH₂OH) reativos que por aquecimento curam sem a adição de agentes de endurecimento. Quando houver um excesso molar de fenol na razão fenol/formaldeído e a adição de um catalisador ácido, será obtida a resina de dois estágios chamada de Novolaca, onde não existem mais grupos metilol reativos, e por aquecimento só são obtidas reações de condensação pelo uso de agentes de cura (Miles e Briston, 1975). É apresentado na Figura 2 o processo para a formação de resina fenólica.

Os procedimentos para a produção das resinas de um e dois estágios são similares, onde os reagentes para a preparação do polímero final (fenol, formaldeído e catalisador) são misturados em um reator. Na Figura 3, é ilustrado o esquema da unidade de produção da resina fenólica. A reação química é exotérmica e requer resfriamento, a formação de Resol e Novolaca é evidenciada pelo aumento da viscosidade.



Figura 2 – Processo para formação de resina fenólica.

A água formada durante o processo é retirada sob vácuo e uma resina termoplástica é formada (estágio A), permanecendo solúvel em solventes orgânicos.

Neste ponto são adicionados reforços, cargas, lubrificantes e se for a resina de dois estágios (Novolaca) é adicionado hexametilenotetramina (HMTA).

O HMTA age como agente de cura, onde completará a razão molar de fenol formaldeído, formando pontes de metileno necessárias para a formação das ligações cruzadas, resultando em uma estrutura termofixa (Lubin, 1969, Brydson, 1966, Elias, 1984) (Figura 4).

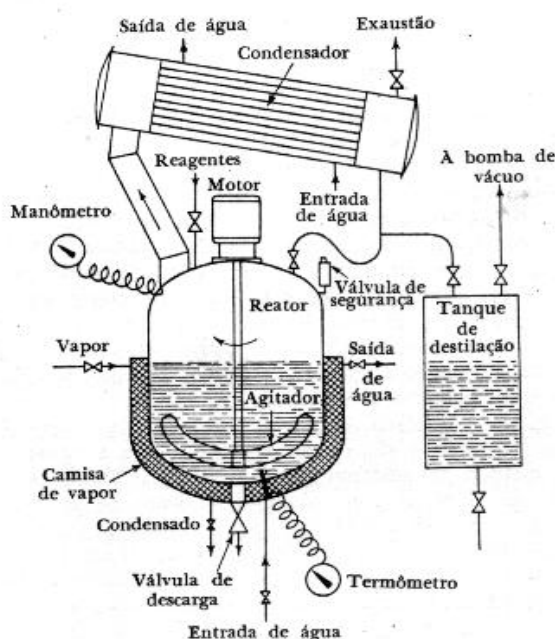


Figura 3 – Unidade de produção de resina fenólica (Miles e Briston, 1975).

A mistura é aquecida e as reações ocorrem até o ponto no qual a resina estará no estágio B, quase insolúvel em solventes orgânicos, mas ainda fusível sob aquecimento e pressão. A resina é então resfriada. No estágio final C, o polímero é levado para o processo subsequente, como por exemplo a moldagem (Billmeyer, 1984).

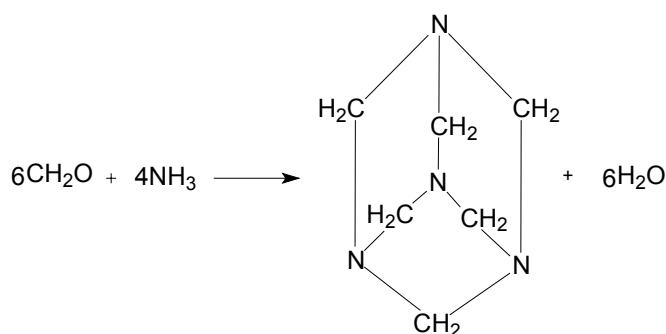


Figura 4 – Reação de formação do agente de cura hexametilenotetramina.

No processo de cura da Novolaca, apresentado na Figura 5, os fenóis com posições *orto* livres geralmente reagem com o (HMTA), a uma temperatura de 130-150°C, formando dibenzilaminas, e os fenóis com posições *para* livres formam tribenzilaminas (Robins, 1986).

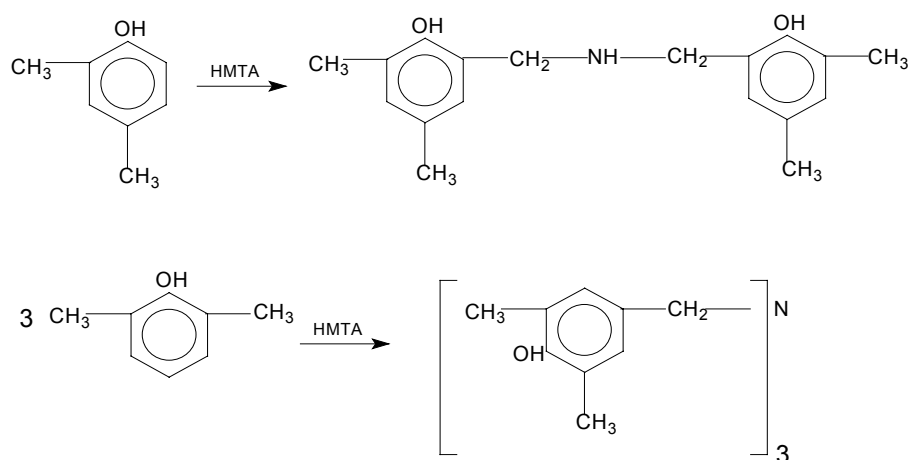


Figura 5 – Estrutura da resina Novolaca com agente de cura hexametilenotetramina.

Uma suposta estrutura desta resina está representada na Figura 6, onde pode-se dizer que este polímero com ligações cruzadas é composto de anéis aromáticos fenólicos que são ligados principalmente a grupos metilênicos e ligações entre carbono e nitrogênio (Saunders, 1988).

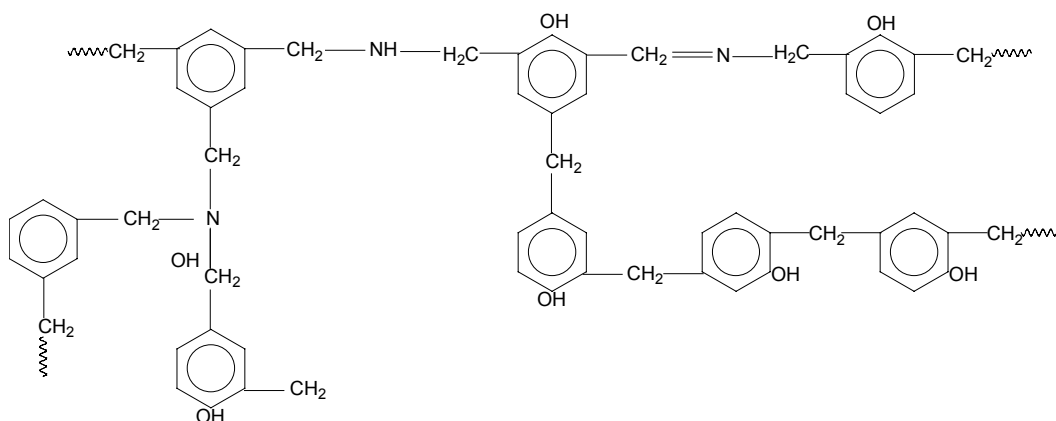


Figura 6 – Estrutura da resina Novolaca.

2.1.3 - Propriedades e Aplicações

As propriedades marcantes desta resina são: alta resistência mecânica e térmica, boa resistência química, estabilidade dimensional, rigidez, isolamento elétrico e baixo custo (Mano, 1991).

As resinas fenólicas podem ser transparentes ou translúcidas, com cores que variam desde âmbar muito pálido até o marrom escuro; podem ser líquidas ou sólidas, dependendo da relação molar entre reagentes e do tipo de catalisador usado. Na Tabela 1, são apresentados os nomes comerciais mais conhecidos e os fabricantes desta resina.

As Novolacas são do tipo sólido e quebradiças, podendo por isso serem moídas finamente para o uso em moldagens ou podendo ser dissolvidas em solventes orgânicos para fins de colagens. As resinas líquidas do tipo resol possuem viscosidade variando desde próxima à viscosidade da água até semelhante à do melaço (Miles e Briston, 1975).

Tabela 1 – Nomes comerciais e fabricantes mais conhecidos de resina fenólica (Mano, 1991)

Nome comercial	Fabricante	Nome comercial	Fabricante
Alphaset	Alba*	Cascodur	Alba*
Amberlac	Resana*	Cascophen	Alba*
Amberlite	Rohm & Haas	Celeron	Q.I. Laminados*
Bakelite	Bakelit	Formica	Formica*
Bakelite	Union carbide*	Formiplac	Q.I. Laminados*
Beckacite	Resana*	Resanite	Resana*
Beckacite	Reichhold	Resaphen	Resana*
Beckophen	Reichhold	Thor	Alba*
Betaset	Alba*		

* No Brasil

As resinas fenólicas são empregadas em uma ampla faixa de aplicações tais como, engrenagens, pastilhas de freio, componentes de sistema de transmissão de carro, compensado naval, peças elétricas moldadas, laminados para a indústria moveleira, portas, divisórias, etc. (Mano, 1991).

De acordo com Miles e Briston (1975), as aplicações das resinas fenólicas na forma de pós de moldagem podem ser classificadas quanto ao uso final do objeto a ser obtido. Os artigos moldados feitos de fenólicos são normalmente pretos ou marrons, o que limitou em parte suas aplicações. As formulações para fins gerais, usualmente são completadas com cargas do tipo pó de serragem e possuem um conjunto equilibrado de propriedades e preço para uma vasta gama de aplicações.

Com relação A alta resistência à temperatura, a resina fenólica pode suportar temperaturas de até 200°C com baixa toxicidade e baixa emissão de voláteis. Tal resina também exhibe superior resistência ao fogo, quando comparada com as outras resinas. Estas propriedades são desejadas para diversas aplicações tais como: em compósitos termo-estruturais e como matriz mais adequada em diversos tipos de compósitos (Agrawal *et al.*, 2000 e Morii *et al.*, 2001).

As resinas fenólicas são baixa condutoras de calor e quando esta resina é modificada pela adição de reforços, uma considerável variação na condutividade pode ser esperada. Devido a estas atrativas características térmicas, a resina fenólica tem sido um importante material para as diversas indústrias, como por exemplo, as indústrias de mísseis e aeronáutica. Em geral, as resinas fenólicas não são atacadas pela maioria dos solventes orgânicos, ácidos, e bases fracas resultando desta forma em boa resistência química (Lubin, 1969).

2.2 – COMPÓSITOS

Um compósito é um material desenvolvido através da combinação de dois ou mais componentes, sendo um componente estrutural e o outro matricial, para se obter características e propriedades específicas.

De uma forma abrangente pode-se dizer que os compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, onde o componente estrutural (descontínuo) dá a principal resistência ao esforço e o componente matricial (contínuo) é o meio de transferência deste esforço. Esses componentes não se dissolvem ou se descaracterizam completamente, mas atuam conjuntamente de forma a apresentar características e propriedades satisfatórias (Mano, 1991).

Segundo Mano (1991), o componente estrutural utilizado em compósitos pode ser um material orgânico ou inorgânico, de forma irregular ou regular, fibroso, com fragmentos muito achatados (como flocos) ou como fibras muito curtas. Tais componentes devem ter resistência, rigidez e maleabilidade que geralmente se encontram nas fibras. O seu papel é suportar cargas máximas e impedir que as deformações ultrapassem seus limites aceitáveis. Quando associados a matrizes resinosas, apresentam resistência mecânica satisfatória. O componente matricial, geralmente é um polímero termoplástico ou termorrígido (termofixo). A matriz tem a função de manter a orientação das fibras e seu espaçamento, transmitir as forças de cisalhamento entre as fibras e proteger as fibras de danos superficiais.

As resinas termofixas são as mais utilizadas em compósitos, pois exibem excelente resistência a solventes e resistem a elevadas temperaturas. No grupo destas resinas, se enquadram as fenólicas, epóxis e poliésteres (Lubin, 1969).

Os compósitos podem ser classificados de diferentes modos, tais como fibrosos (composto de fibras em uma matriz), laminar (composto por camadas de materiais) e particulado (composto de partículas em uma matriz) (Lubin, 1969). Na Figura 7, é apresentado um esquema sobre a classificação dos compósitos.

Segundo Hull¹ citado por Tita *et al.* (2001), um fator de grande importância quando se trata de compósitos é a interface entre o componente estrutural e matricial, pois é através desta interface que ocorre a transferência de forças e tensões da matriz para a fibra, resultando em um importante papel nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos. As características da interface dependem da ligação na interface e as propriedades físicas e químicas dos componentes.

¹ HULL, D. **An Introduction to Composites Materials**. Cambridge University Press, New York, 1981.

O desenvolvimento de interações tanto física quanto química na região interfacial promove a adesão necessária entre a fibra e a matriz, sendo que para intensificar esta adesão, muitos métodos químicos e físicos com diferentes eficiência costumam ser usados (Bledzki e Gassan, 1999).

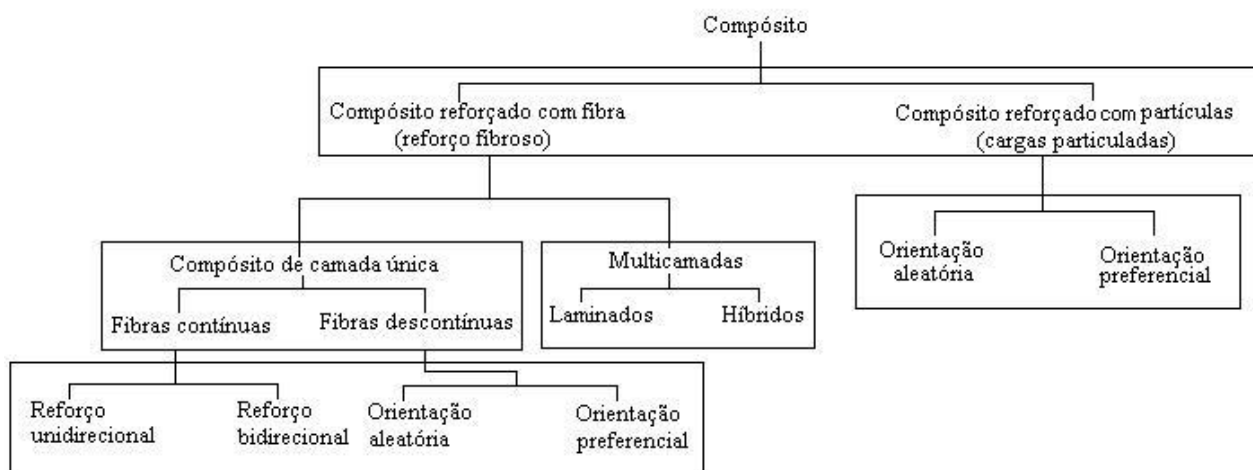


Figura 7 – Classificação dos Compósitos (Matthews e Rawlings, 1994).

2.2.1 – Aplicações dos Compósitos

A combinação de excelentes propriedades mecânicas e leveza estrutural torna os compósitos materiais interessantes para aplicação na engenharia. Na Tabela 2, tem-se os principais compósitos poliméricos de aplicação em engenharia.

Os compósitos utilizando resina fenólica como matriz polimérica resultam em propriedades satisfatórias, tais como alta resistência térmica e estabilidade dimensional. Os tipos de reforços geralmente utilizados nestes compósitos são: fibras de vidro, asbesto, grafite, carbono, sílica, mica, celulose (algodão, madeira, etc.), nylon, etc. A seleção das fibras de reforço dependerá do tipo de aplicação e desempenho requerido do material a ser desenvolvido (Billmeyer, 1984).

Tabela 2 – Principais compósitos poliméricos de aplicação em engenharia (Mano,1991).

Componente		Aplicações Típicas
Estrutural (fibra)	Matricial (resina)	
Vidro	Poliéster insaturado	Telhas corrugadas, carcaças de carro, cascos de barco, piscinas, tanques, silos, reatores de pressão.
Vidro	Resina epoxídica	Circuitos impressos, componentes para a indústria eletrônica.
Celulose	Resina fenólica	Laminados para revestimentos de móveis e divisórias, engrenagens, circuitos impressos.
Celulose	Resina uréica	Placas de madeira compensada.
Carbono	Poliamida	Peças para a indústria aeronáutica e aeroespacial, resistentes ao calor.
Carbono	Resina epoxídica	Material esportivo, aerofólios de carros de corrida, reatores industriais.
Poliamida aromática	Resina epoxídica	Tubulações resistentes a pressão para a indústria de petróleo.
Poliamida aromática	Poliamida	Peças resistentes ao calor para as indústrias aeronáuticas e aeroespacial.
Poliéster saturado	Poli (cloreto de vinila)	Lonas para cobertura da carga de caminhões.

2.2.2 – Compósitos Utilizando Fibras como Reforço

Conforme Mallick² citado por Paiva (1997), os materiais compósitos utilizando fibras como reforço consistem em fibras ligadas ou impregnadas em uma matriz, na qual as interfaces entre elas são distintas, conservando desta forma suas características físicas e químicas e produzindo uma combinação de propriedades que não poderiam ser adquiridas com um dos componentes agindo sozinho.

As fibras em compósitos de camada única podem ser classificadas de acordo com sua orientação e distribuição em fibras descontínuas unidirecionais, fibras descontínuas aleatórias e fibras contínuas unidirecionais. Na Figura 8 segue um esquema representativo destas fibras (Matthews e Rawlings, 1994).

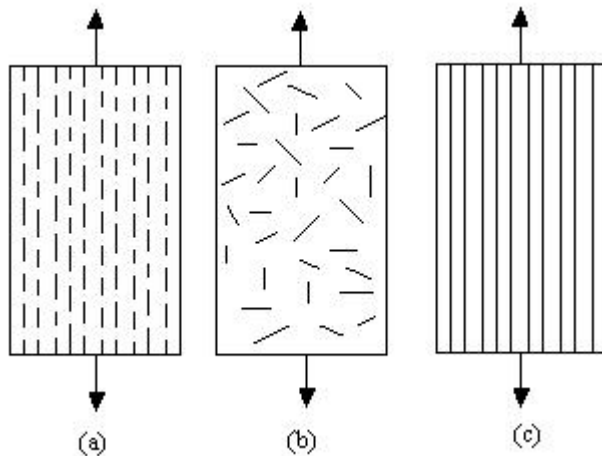


Figura 8 – Exemplos de compósitos utilizando fibras como reforço: (a) fibras descontínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas aleatórias e (c) fibras contínuas unidirecionais.

² MALLICK, P. K. **Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design**. 1 ed. New York, Marcel Dekker Inc, p. 1-2, 1988.

Os compósitos chamados de multicamadas são outra categoria de compósitos reforçados com fibra. Estes são classificados em laminados, que são folhas feitas por empilhamento de camada (usualmente são unidirecionais), e híbridos, que são compósitos multicamadas com fibras misturadas, alguns híbridos possuem mistura de fibras e reforços particulados (Matthews e Rawlings, 1994).

Os compósitos reforçados com fibras muitas vezes oferecem propriedades que são melhores ou comparáveis com muitos materiais metálicos tradicionais, devido ao seu baixo peso específico e a relação resistência-peso. Tais fatos fazem com que os compósitos tenham destaque como uma classe importante de materiais estruturais, podendo ser usados como substituinte de metais, para serem aplicados em indústria automotiva, aeroespacial, e outras onde o peso é crítico (segundo Mallick² citado por Paiva (1997)).

De acordo com Nothenberg³ citado por Paiva *et al.* (1999), atualmente as fibras vegetais vêm se tornando uma alternativa econômica e ecológica para o uso como reforço em plásticos, sendo possível a gradual substituição das fibras sintéticas por essas fibras, abrindo desta forma perspectivas de mercado para países com vocação agrícola.

Existem vários tipos de fibras de reforço que são utilizadas em compósitos, podendo ser divididas em fibras sintéticas, tais como fibras de vidro, aramida, carbono, etc., e fibras naturais tais como, madeira, fibras de sisal, juta, curauá, coco e bagaço de cana.

³ NOTHENBERG, M. **Cresce o Interesse pelo Uso de Fibras Naturais**. Anuário Brasileiro do Plástico, p. 6-15, 1996 .

2.2.3 – Fibras Vegetais

Um rápido crescimento do consumo de compósitos poliméricos reforçados com fibra, produzindo uma combinação de alta performance, grande versatilidade e vantagens a custo favoráveis, tem sido observado além das fibras convencionais utilizadas em compósitos, as fibras vegetais, na qual tornaram-se uma importante classe em materiais de reforço (Amash e Zugenmaier, 2000).

Segundo Agrawal et al.⁴ e Canché-Escamilla et al.⁵, citados por Tita *et al.* (2001), as fibras vegetais possuem características de grande interesse na área de compósitos poliméricos, podendo-se destacar a baixa densidade, baixo custo, biodegradabilidade, flexibilidade no processamento e pouco uso de equipamentos para o tratamento. Além disso, as fibras vegetais são fontes renováveis, amplamente distribuídas, disponíveis, moldáveis, não-abrasivas, combustíveis e reativas.

As fibras vegetais são adicionadas aos plásticos, visando melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas, e em particular reduzindo os custos da composição do material polimérico e a geração de efluentes e/ou resíduos poluentes (Carashi e Leão, 2001). Muitos tipos de polímeros têm sido utilizados como matrizes para compósitos reforçados com fibras naturais. As mais comumente usadas são as resinas termofixas, entre elas: poliéster, epóxi e fenólica. Termoplásticos, tais como polietileno, poliestireno, polipropileno, etc., têm também sido usados recentemente como matriz polimérica (Joseph et al., 1996a). As fibras vegetais são de natureza hidrofílica, e seu conteúdo de umidade pode alcançar de 3 a 13% (Gassan e Bledzki, 1997).

⁴ AGRAWAL et al. **Materials Science & Engineering**, A277, p. 77-82, 2000.

⁵ CANCHÉ-ESCAMILLA et al. **Composites: Part A**, 30, p. 349-59, 1999.

Esta natureza hidrofílica pode influenciar nas propriedades de adesão devido às interações interfaciais mais fracas entre a fibra e a matriz, e consequentemente afetar as propriedades mecânicas do material. Uma forma de melhorar a adesão entre a fibra e a matriz é através da modificação superficial da fibra por métodos físicos ou químicos (Spinacé *et al.*, 2001).

O desenvolvimento na área de compósitos reforçados com fibras vegetais teve um grande crescimento nos últimos anos. Atualmente a pesquisa tem focalizado diferentes fibras e matrizes na produção de compósitos reforçados com fibras vegetais para aplicações que vão desde móveis até componentes para a indústria automotiva. Suddel *et al.* (2002) estudou a aplicação de compósitos de fibras vegetais na indústria automotiva, centrada na indústria automotiva europeia, onde utiliza-se fibras vegetais, tais como o linho, para a fabricação de peças de carro. A Figura 9 apresenta os componentes do interior de um carro fabricado pela Mercedes Benz (Mercedes E-class), utilizando fibras vegetais. Foi estimado que em cada carro poderia ser utilizado cerca de 20 kg de fibras vegetais.



Figura 9 – Modelo de carro (Mercedes E-class) mostrando componentes interiores feitos de fibras vegetais.

Uma projeção para o uso das fibras vegetais sugere que o total do uso na indústria europeia possa alcançar de 50 a 70 mil toneladas em 2005 e mais de 100 mil toneladas em 2010.

Diversos trabalhos e projetos dentro da área de utilização de fibras naturais como reforço em compósitos vem sendo desenvolvido no Brasil, podendo-se citar entre outros, Bittencourt (2002) que estudou o processamento e caracterização de compósitos lignocelulósicos a partir de resíduos particulados de madeira e fibras vegetais, direcionado para a indústria moveleira.

Segundo relatório da FAPESP (1998), pode-se citar também o Departamento de Ciências Ambientais da Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Botucatu, que possui linha de pesquisa baseada no uso de mistura tanto de resíduos de origem urbana (tais como plásticos e embalagens longa vida), quanto os derivados agrícolas (serragem e o bagaço de cana) e fibras vegetais, para o desenvolvimento de compósitos para a fabricação de revestimentos laterais, assoalhos, tetos, bancos e outros componentes para automóveis.

Dentro do contexto apresentado, as fibras de bagaço de cana são materiais que possuem ampla possibilidade de aplicação para o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras vegetais.

2.3 - BAGAÇO DE CANA

A cana-de-açúcar é cultivada em mais de cem países, é originária da Índia e com o decorrer do tempo sua cultura se expandiu para o mundo todo. No Brasil, a cultura da cana-de-açúcar foi introduzida logo após o seu descobrimento (Paiva, 1997). Esta planta denominada cientificamente por *saccharum officinarum* é uma das que possuem maiores qualidades, entre as culturas comerciais, por sua eficiência e assimilação de fotossíntese e capacidade de produzir massa verde composta por açúcares, amidos, proteínas e compostos

lignocelulósicos, todos estes compostos são matérias-primas para um amplo campo de produções de importância econômica. Do ponto de vista de suas potencialidades, utilizando tecnologia química e biotecnológica, a cana pode dar lugar a um número importante de produtos, apenas superados pelos que se obtêm da petroquímica. A utilização dos produtos e subprodutos da cana permite um desenvolvimento industrial dentro de um ciclo fechado de aproveitamento integral, que abrange até os resíduos, utilizando-se estes de forma tal que não prejudiquem o meio ambiente e ao mesmo tempo tenham utilidade econômica. A diversificação a partir da cana-de-açúcar oferece ao empresário importantes vantagens: matéria-prima renovável, altos rendimentos em biomassa, compatibilidade com o meio ambiente, um importante número de alternativas produtivas para escolher e uma menor dependência na comercialização de um só produto (ICPDCA, 1999).

Segundo referências feitas pela empresa EMBRAPA, hoje a produção nacional de cana-de-açúcar é de 290 milhões toneladas/ano. Mesmo sendo uma planta rústica, hoje estão sendo feitos investimentos para o seu cultivo, pois as características ambientais e a competitividade exigem produtividade, redução de custos e dos impactos no meio ambiente.

2.3.1 - Características

O Brasil é um grande produtor de fibras vegetais e uma espécie que se destaca pela sua abundância é o bagaço de cana. Esse resíduo lignocelulósico fibroso é proveniente do talo (colmo) da cana-de-açúcar após a moagem e extração do caldo, sendo basicamente constituído de fibras, água e pequenas porções de sólidos insolúveis, constituindo um conjunto heterogêneo de partículas de diferentes tamanhos, que oscilam entre 1 e 25 mm, apresentando um tamanho médio de 20 mm (ICPDCA, 1999).

O bagaço de cana é atualmente o resíduo produzido em maior escala na agroindústria brasileira, com sobras anuais estimadas em 60 milhões de toneladas. É um material que apresenta-se de forma abundante e facilmente acessível em muitos países. Além da madeira, dentre as matérias-primas de origem agrícola, o bagaço de cana é considerado o mais importante para a produção de celulose, constituindo-se desta forma, umas das mais promissoras fontes de fibras para a indústria papelreira (Koga, 1988).

Do ponto de vista físico, o bagaço de cana é constituído por quatro frações, cuja porcentagem média é 45% de fibra ou bagaço, 2-3% de sólidos insolúveis, 2-3% de sólidos solúveis e 50% de água.

A fibra é a fração sólida orgânica insolúvel em água, presente no colmo da cana-de-açúcar, que se caracteriza pela sua marcante heterogeneidade, do ponto de vista químico e morfológico. Esta fração é a portadora dos elementos estruturais que permitem o uso do bagaço na indústria dos derivados (ICPDCA, 1999).

Os sólidos insolúveis de natureza orgânica são compostos fundamentalmente por terra, pedras, e outras impurezas. Esta fração, embora pequena, também faz parte da composição do bagaço de forma significativa e sofre influência das características da colheita e do solo. Os sólidos solúveis formam a fração que se dissolve na água, composta fundamentalmente por sacarose, cuja extração posterior na usina açucareira não é econômica, bem como por outros compostos químicos, como a cera, mas em menor proporção. A água presente no bagaço é retida nele através de mecanismos de absorção e de capilaridade. Este fenômeno desempenha um papel de grande importância em alguns processos tecnológicos a que é submetido o bagaço, para o seu aproveitamento como matéria-prima. O conteúdo de sólidos solúveis e a umidade do bagaço de cana estão relacionados com a operação da usina açucareira (ICPDCA, 1999).

2.3.2 - Caracterização Morfológica

A composição morfológica do bagaço está diretamente relacionada com a morfologia da cana-de-açúcar, onde se encontram fibras exteriores do colmo ou da casca, feixes fibrovasculares e outras formas fibrosas que dão resistência ao colmo do vegetal, e também tecido parenquimatoso, chamado de medula ou miolo. As fibras de bagaço de cana são caracterizadas pela sua rigidez, apresentando uma longitude menor que a usual em outros tipos de fibras de madeira, o que é uma limitante para algumas aplicações, entre elas a de papel de alta resistência (ICPDCA, 1999).

A epiderme, camada fina que cobre o colmo e o protege, atua como impermeabilizante do suco, no qual abundam componentes não-fundamentais da cana-de-açúcar, que são quimicamente classificados no bagaço como extrativos. A casca, composta de fibras muito lignificadas, apresenta características principais, como parede celular grossa, longitude e rigidez, que protegem o colmo dos efeitos mecânicos e exteriores. Estas fibras têm como missão fundamental servir de sustento à planta. Em meio desse tecido, aparecem os feixes fibrovasculares, compostos por fibras e vasos, que dividem a função de sustento com a de conduzir os alimentos e produtos elaborados ao longo do colmo da planta (ICPDCA, 1999).

Estruturalmente o caule da cana possui vários tipos de fibras, onde os dois mais importantes são (Paturau, 1989):

Fibras Rígidas - Compostas de células cilíndricas e tecidos vasculares, chamada de fibra verdadeira;

Fibras Macias - Compostas de células com parênquimas irregulares, formadas do tecido interior do caule, são chamadas de medula.

A fibra verdadeira e a medula possuem sempre a mesma composição química, mas estruturas diferentes.

2.3.3 - Composição Química

O bagaço de cana é composto de celulose, hemicelulose e lignina, como principais polímeros naturais.

Também apresenta pequenas quantidades de outros compostos classificados conjuntamente como componentes estranhos.

A composição química do bagaço para as diferentes frações empregadas com maior frequência é apresentada na Tabela 3.

A celulose é o principal componente da parede celular de todas as plantas. A sua forma mais pura de se apresentar na natureza é no algodão, embora em outras fontes fibrosas, como a madeira, a celulose aparece da mesma forma (ICPDCA, 1999).

Tabela 3 – Composição química do bagaço de cana.

	Bagaço Integral (%)	Fração Fibra (%)	Fração Medula (%)
Celulose	46,6	47,7	41,2
Hemicelulose	25,2	25,0	26,0
Lignina	20,7	19,5	21,7

(ICIDCA, 1999)

A celulose raramente ocorre no estado puro na natureza, pois geralmente está intimamente misturada com lignina, hemicelulose, gomas, ceras, etc. (Paiva, 1997). A sua insolubilidade na água, em solventes orgânicos e soluções alcalinas, bem como a sua resistência apreciável ao efeito de agentes oxidantes, diferencia a celulose do resto dos componentes

químicos da madeira. Quimicamente, a celulose é definida como um homopolímero da D-glucose, cujo enlace principal entre as unidades que compõem a cadeia é do tipo β I-4 e possui uma cadeia polimérica de 2000 a 3000 unidades. Do ponto de vista qualitativo, a sua presença nesta matéria-prima é semelhante à de todas as madeiras, entre 41 e 44% (ICPDCA, 1999).

A estrutura da celulose está representada na Figura 10, onde um aspecto importante a ser notado nesta estrutura é que cada seis átomos de carbono formam uma unidade dentro da molécula de celulose que contém três grupos hidroxila, onde nestes grupamentos ocorre a substituição durante a preparação dos vários polímeros a base de celulose. A insolubilidade da celulose na água é devido às ligações de hidrogênio, que devem portanto ser eliminadas desejando-se um derivado solúvel. Isto se consegue através da substituição de um número suficiente de hidroxilas por outros grupamentos capazes de impedir a reformação das pontes de hidrogênio (Miles e Briston, 1975).

As hemiceluloses abrangem um conjunto de polissacarídeos diferentes cuja composição tem características comuns tais como: solubilidade em solventes, reatividade face aos ácidos e decomposição em açúcares e furfural. As hemiceluloses apresentam um grau de polimerização baixo e são solúveis em álcali. No bagaço de cana, as hemiceluloses que mais abundam são as do tipo D-xilanas (ICPDCA, 1999 e Joseph *et al.*, 2000).

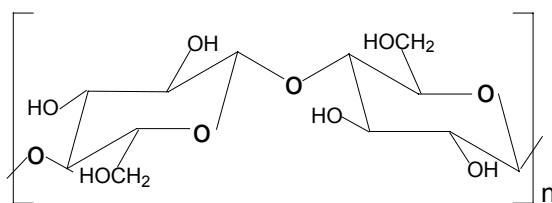


Figura 10 – Estrutura da celulose.

A lignina é o terceiro componente em importância quantitativa do bagaço, entre 20 e 22%, e representa um conjunto de polímeros amorfos, reticulares, de alto peso molecular e natureza eminentemente fenólica. A lignina pode ser quebrada ou lixiviada em ambiente alcalino (ICPDCA, 1999 e Joseph *et al.*, 2000).

O resto dos componentes do bagaço, no seu conjunto, representa mais ou menos 10%. O bagaço de cana mostra diferenças importantes em relação a outras madeiras: o baixo teor dos componentes solúveis em solventes orgânicos, os quais não ultrapassam 3%, o conteúdo de cinzas, da ordem de 2 a 3% no bagaço que, embora seja superior ao das madeiras, é muito inferior ao da palha, com níveis entre 8 e 15. E finalmente, os compostos solúveis em água, que são resíduos de sacarose, outros açúcares e polissacarídeos, relativamente altos em relação à madeira (ICPDCA, 1999).

2.4 - TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS

As características da interface fibra-matriz são um fator muito importante, sendo determinante em aplicações para compósitos utilizando fibras vegetais como reforço, pois uma fraca adesão entre a fibra e a matriz, refletirá de forma negativa nas propriedades do material.

O tratamento superficial das fibras por métodos físicos e químicos pode ser usado para favorecer a interação entre as fases na interface. A eficiência da adesão entre a fibra e a matriz é função do método adotado (Bledzki e Gassan, 1999).

Nos métodos físicos não ocorre mudanças na composição química das fibras e sim nas propriedades estruturais e superficiais da fibra. Pode-se citar como exemplo de métodos físicos para o tratamento superficial das fibras o estiramento, a calandragem, o tratamento térmico, a produção de fios híbridos e descarga elétrica (corona, plasma frio). Nos métodos químicos são

utilizados agentes de acoplamento que atuam eliminando camadas superficiais fracas e desenvolvendo uma região altamente reticulada que interagirá com a matriz polimérica, promovendo uma maior molhabilidade e formando ligações covalentes (Bledzki e Gassan, 1999).

Segundo David *et al.*⁶ citado por Agrawal *et al.*, 2000, o tratamento químico das fibras usualmente muda a estrutura química e física da fibra através da reação com o grupo *OH* da celulose. A Figura 11 apresenta um esquema sobre a modificação das fibras. Este modelo representa um aumento na adesão entre a fibra e a matriz devido às mudanças físicas e químicas durante o tratamento das fibras. Nos métodos físicos, a composição química das fibras não é alterada, apenas as propriedades estruturais e superficiais. Na figura 11 (a) é representada uma modificação física resultando no aumento da rugosidade da fibra. Nos métodos químicos são utilizados agentes de acoplamento que atuam eliminando camadas superficiais fracas, e desenvolvendo uma região altamente reticulada que interagirá com a matriz polimérica, promovendo uma maior molhabilidade, formando ligações covalentes e alterando a acidez da superfície das fibras (Joseph *et al.*, 2000). Este efeito é representado na Figura 11 (b).

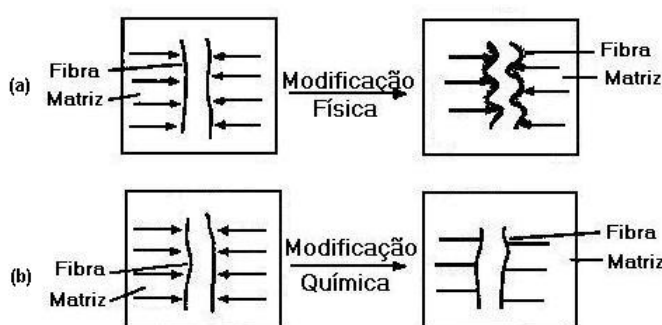


Figura 11 – Modelo mostrando as modificações das fibras: (a) física e (b) química.

⁶ David *et al.* **Journal Applied Polymer Science**, v.36, p. 29, 1998.

Muitos estudos têm sido descritos baseados na influência de vários tipos de modificações químicas nas propriedades físicas e mecânicas em compósitos reforçados com fibra, tais como o tratamento químico com silano, com solução álcali, com isocianato, com anidrido maleico, benzoilação, etc.

Neste trabalho será estudado o tratamento químico com solução alcalina (NaOH), chamado mercerização, devido à simplicidade do processo e ao baixo custo, considerando-se que o bagaço de cana é uma matéria-prima de baixo valor agregado.

2.4.1 - Tratamento Álcali (Mercerização)

O processo utilizando solução álcali tem sido estudado afim de melhorar a adesão entre a fibra e a matriz em compósitos. Este processo é também conhecido como *mercerização*, sendo largamente empregado para as fibras de algodão para aumentar a reatividade e melhorar a distribuição uniforme do corante. Muitos autores têm empregado esta técnica para tratar fibras, tais como a fibra de juta, na qual mudanças em suas propriedades têm sido investigadas (Ray *et al.*, 2001).

O tratamento com álcali melhora as características de adesão da superfície, através da remoção de impurezas naturais e artificiais, produzindo deste modo uma topografia rugosa da superfície. Além disso o tratamento alcalino conduz a uma fibrilação das fibras, na qual ocorre a quebra do feixe das fibras, aumentando a área da superfície efetiva disponível para o contato com a matriz. Portanto, o desenvolvimento de uma superfície rugosa oferece uma melhor adesão na interface fibra-matriz e um aumento nas propriedades mecânicas (Joseph *et al.*, 1996b e Joseph *et al.*, 2000).

O procedimento para a técnica do tratamento álcali, consiste em deixar as fibras imersas em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) em determinada concentração e tempo, seguida de posterior remoção do excesso de álcali através de sucessivas lavagens com água destilada até pH neutro (Joseph *et al.*, 2000).

Durante o tratamento álcali o grupo *OH* da fibra reage com o *NaOH*, resultando em uma celulose sódica como mostrado na reação 1 (Agrawal *et al.*, 2000).



Durante este tratamento ocorre perda de massa das fibras, devido à dissolução de hemiceluloses e ligninas que são solúveis em soda cáustica (Bledzki e Gassan, 1999 e Paiva, 1997).

2.5 – CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

2.5.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito útil no estudo e caracterização de materiais, pois correlaciona a microestrutura com várias características e propriedades do material (Callister, 1999).

O microscópio eletrônico de varredura se tornou uma ferramenta muito importante em diversas áreas, tais como, geologia, eletrônica, ciências e em especial engenharia de materiais. O desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de serem observadas no MEV.

Comparando-se a microscopia eletrônica de varredura com a microscopia óptica, a primeira permite alcançar aumentos muito superior (dependendo do material até 900000 vezes) ao da microscopia óptica (2000 vezes). No caso da microscopia eletrônica, a área ou microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (imagens de topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

2.5.2 – Espectroscopia de Infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho tem o objetivo de identificar e caracterizar os grupos funcionais presentes na amostra que se deseja analisar, através da frequência da vibração dos átomos.

Quando as macromoléculas de um polímero absorvem radiações na região do infravermelho, esta energia é suficiente apenas para excitar seus estados rotacionais e vibracionais, e a relaxação desta energia se dá na forma de calor que é transferido para a vizinhança. Esta absorção é quantizada, ocorrendo para comprimentos de onda bem definidos de acordo com os tipos de átomos e ligações presentes, tal fato permite a identificação das moléculas ou pelo menos dos grupamentos químicos presentes (Agnelli, 1997). A região de trabalho para materiais poliméricos, na qual ocorrem as absorções dos grupos funcionais se situa na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} (Skoog, 1999).

2.5.3 – Massa Específica

A densidade de um material reflete a sua estrutura química e a sua organização molecular. Assim as regiões mais cristalinas são mais compactas, enquanto que as regiões amorfas são mais volumosas. Os materiais poliméricos são todos comparativamente leves, onde a maior parte dos polímeros apresenta densidade na faixa de 0,9 – 1,5 com maior concentração de valores em torno de 1 (Mano, 1991).

2.5.4 – Absorção de Água

A resistência à água em polímeros é avaliada pela absorção de umidade, resultando no aumento das dimensões da peça, o que prejudica sua aplicação em trabalhos de precisão. Além disso, a variação do teor de umidade pode provocar uma rede de microfraturas na superfície dos artefatos, e altera suas propriedades elétricas e mecânicas. A absorção é mais fácil quando a molécula do polímero apresenta grupamentos capazes de formar ligações de hidrogênio. Por exemplo, peças de nylon, de celulose, ou de madeira podem absorver umidade, mudando de dimensões. Por outro lado, a absorção de água pode aumentar muito o peso do material polimérico. A sensibilidade à água está relacionada com o grau de cura de resinas fenólicas, por exemplo, no caso da cura incompleta, os laminados em contato com a água incham, mudam de tamanho e sofrem delaminação (Mano, 1991).

2.5.5 – Dureza Shore

O ensaio de dureza mede a resistência à penetração ou ao risco. As ligações cruzadas aumentam muito a dureza. Os materiais poliméricos são menos duros que os cerâmicos, vítreos e

metálicos (Mano, 1991).

O ensaio de dureza Shore consiste em um indentador do tipo agulha que é carregado contra a superfície de uma amostra, onde a profundidade da penetração é lida em uma escala calibrada. Existem dois tipos de dureza Shore: Shore A a qual é usada para materiais não rígidos e alguns materiais semi-rígidos, utilizando-se carga de 1 kg, e Shore D a qual é usada para materiais rígidos e alguns materiais semi-rígidos utilizando-se carga de 5 kg (Lubin, 1969).

2.5.6 – Resistência ao Impacto Charpy

A resistência ao impacto representa a tenacidade do material, ou seja, mede a energia requerida para romper o material. Além do ensaio de impacto Charpy existe também o ensaio de impacto Izod que se difere pelo tipo de equipamento de ensaio e amostra (Van Vlack, 1984).

O ensaio de impacto Charpy indica a energia necessária para quebrar corpos de prova entalhados sob condições padronizadas. Podem-se usar corpos de prova com entalhes na forma de U ou em V, que serão fixados na horizontal e golpeados por um pêndulo de energia padronizado em joules. A energia gasta no impacto é usualmente dividida pela área remanescente ao entalhe no corpo de prova (kJ/m^2). Em alguns casos a energia gasta no impacto é dividida pela espessura do corpo de prova na região do entalhe (J/m), ou pela área original do corpo de prova sem entalhe (kJ/m^2) (Ferro, 1995).

No ensaio de impacto, o corpo de prova é rompido pelo impacto provocado pelo pêndulo em queda livre. A quantidade de energia absorvida no impacto pode ser calculada pelo arco descrito pelo pêndulo após ultrapassar o corpo de prova. Essa energia é uma medida de tenacidade do material (Vlack, 1984).

2.5.7 – Resistência à Tração

A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura. O ensaio de tração consiste em submeter o material a um esforço que tende a alongá-lo até a ruptura. Os esforços ou cargas são medidos na própria máquina de ensaio. Os ensaios de tração permitem conhecer como os materiais reagem aos esforços de tração, quais limites de tração que suportam e a partir de que momento se rompem (Mano, 1991).

Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração, a máquina de ensaio fornece um gráfico que mostra as relações entre a força aplicada e as deformações ocorridas durante o ensaio, o qual é conhecido como gráfico tensão-deformação (Figura 12). A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do material que pode ser chamado de módulo de elasticidade ou módulo de Young. Assim, quanto maior for o módulo de elasticidade do material maior será a sua resistência à deformação (Lucas *et al.*, 2001).

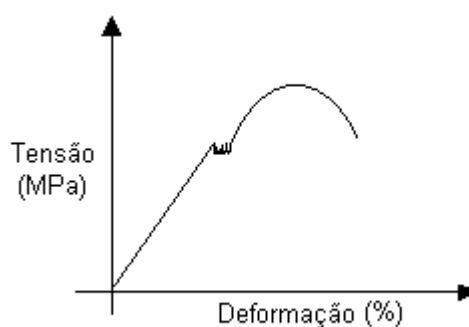


Figura 12 – Modelo típico do gráfico tensão-deformação

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 – MATERIAL

Neste trabalho foi utilizada como matriz polimérica resina fenólica comercial do tipo Novolaca, com denominação Thor MD 278, fornecida pela indústria Alba Química. Esta resina apresenta-se na forma de um pó fino e possui em sua formulação o agente de cura hexametenotetramina. A Tabela 4 apresenta o boletim técnico desta resina, segundo a indústria Alba Química.

Como material de reforço foram utilizados fibras de bagaço de cana-de-açúcar, resultante de uma moenda para a extração do caldo de cana.

Tabela 4 – Boletim técnico da resina fenólica.

Resina Fenólica (Novolaca)	
Aspecto e cor	Pó fino, rosa
Ponto de fusão (tubo capilar), °C	70 – 80
Escoamento (125°C, 63°), mm	30 – 45
Cura (150°C), segundos	25 – 40
Massa específica, g/cm ³	1,272
Solubilidade	Álcoois, ésteres e cetonas
Teor de hexamina, %	8,5 – 9,5
Moagem (retenção malha 100), %	Máximo 1,0
Moagem (retenção malha 200), %	Máximo 4,0

Para o tratamento superficial das fibras utilizaram-se hidróxido de sódio (PA), álcool etílico absoluto (PA) e cicloexano.

Durante a formulação dos corpos de prova foi utilizado estearato de cálcio como aditivo, fornecido pela Cia. Estearina Paranaense – Indústria de produtos químicos. Este aditivo tem a função de melhorar a mobilidade do produto dentro do molde.

3.2 – MÉTODOS

A metodologia deste trabalho está dividida em duas etapas principais: (a) Preparação do compósito - envolvendo o corte, secagem, moagem, tratamento com solução de NaOH (mercerização), separação granulométrica das fibras de bagaço de cana, formulação e a prensagem do compósito e (b) Caracterização dos componentes puros e das propriedades dos compósitos - utilizando-se técnica de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho (FTIR), ensaios de contração, massa específica, dureza Shore, absorção de água, resistência à tração e resistência ao impacto. Na Figura 13, é apresentado o fluxograma com as etapas para o desenvolvimento do compósito.

3.2.1 – Preparação do Compósito

Corte, secagem e moagem das fibras de bagaço de cana: O bagaço de cana proveniente da moenda, após extração do caldo, foi primeiramente cortado em pedaços com tamanhos entre 2,0 e 3,0 cm e seco em estufa modelo TE – 393/1 TECNAL, a temperaturas na faixa de 70-80°C até peso constante. Em seguida as fibras foram moídas em moinho para tecidos vegetais tipo Willye – Tecnal TE – 648 (Figura 14).

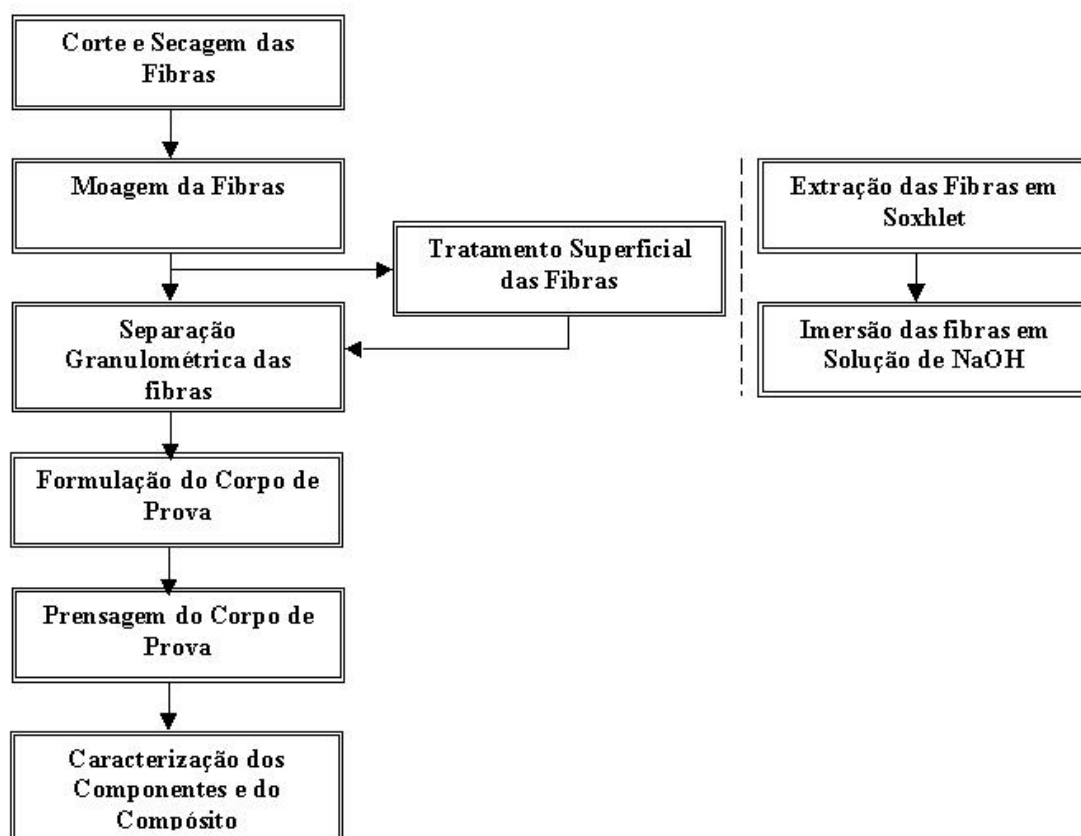


Figura 13 – Fluxograma com as etapas para o desenvolvimento do compósito.

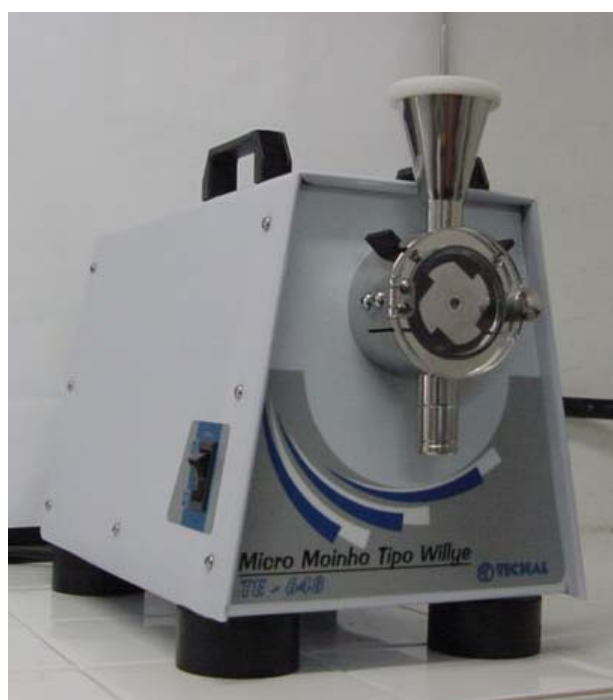


Figura 14 – Moinho para tecido vegetal.

Tratamento superficial das fibras com solução de NaOH (mercerização): As fibras de bagaço de cana secas e moídas foram previamente submetidas ao processo de extração em soxhlet durante 48 h (Figura 15), utilizando-se como solventes o ciclohexano e o etanol 1:1 (v:v), para a retirada de impurezas orgânicas e inorgânicas que possam estar agregadas ao material. Após esta etapa as fibras foram submetidas à lavagem com água durante 24 h para a retirada dos solventes que ficaram aderidos, e em seguida secas novamente em estufa de secagem a 70-80°C.

Após a extração e secagem, as fibras foram imersas em solução de NaOH 10% durante 1h, a 0°C, a fim de evitar possível degradação das fibras. Após este tratamento, as fibras foram lavadas sucessivamente com água destilada até a obtenção de pH = 7. Finalmente, as fibras foram mantidas na temperatura de 70-80°C para a retirada da umidade.



Figura 15- Extração das fibras em soxhlet.

Separação granulométrica das fibras de bagaço de cana: A separação granulométrica das fibras de bagaço de cana foi realizada utilizando-se um conjunto de peneiras com diferentes granulometrias, onde as faixas granulométricas separadas estão indicadas conforme a notação G1 e G2, correspondentes a 0,420-0,177 mm (35-80 mesh) e 0,177-0,088 mm (80-170 mesh), respectivamente.

Formulação do corpo de prova: Os corpos de prova foram preparados variando-se o percentual e granulometria das fibras de bagaço de cana em relação à resina fenólica, assim como a utilização de fibras que passaram e não passaram pelo tratamento superficial com solução de NaOH. Neste trabalho, será avaliada a influência destas três variáveis sobre as propriedades do compósito. Utilizou-se também o estearato de cálcio como aditivo.

Com o intuito de minimizar e facilitar a elaboração dos ensaios experimentais de acordo com as variáveis apresentadas, utilizou-se um planejamento experimental 2^3 (Barros Neto *et al.*, 1996), resultando em oito experimentos para cada ensaio conforme mostrado nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 -Variáveis e níveis do planejamento experimental.

Variável/Nível	+	-
1- Composição do Corpo de Prova (%)	C1*	C2*
2- Granulometria das Fibras (mesh)	G1**	G2**
3- Tratamento Superficial	Sim	Não

* C1 = 69% Resina/29% Fibras/ 2% Estearato de cálcio

C2 = 29% Resina/69% Fibras/ 2% Estearato de cálcio

** G1 = 0,420-0,177 mm e G2 = 0,177-0,088 mm

Tabela 6 - Experimentos realizados de acordo com o planejamento experimental 2^3 no desenvolvimento do compósito.

Experimentos	1	2	3
1	C1	G2	Não
2	C2	G2	Não
3	C1	G1	Não
4	C2	G1	Não
5	C1	G2	Sim
6	C2	G2	Sim
7	C1	G1	Sim
8	C2	G1	Sim

De acordo com cada experimento mostrado na Tabela 6, a resina fenólica, as fibras de bagaço de cana e o estearato de cálcio foram colocados em um misturador durante o tempo de 10 min para haver melhor homogeneização da mistura. O misturador utilizado foi confeccionado no LABMASSA (Laboratório de Transferência de Massa) do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

Prensagem: Os corpos de prova foram moldados em moldes confeccionados de acordo com as normas ASTM, específica para cada ensaio realizado, sendo que o formato e o tamanho variam de acordo com os ensaios a serem realizados. Os moldes utilizados são apresentados na Figura 16. Para a prensagem foi utilizada uma prensa hidráulica com aquecimento modelo

SCHULZ – PHS 15t ICO Comercial S.A., como mostrado na Figura 17. A pressão utilizada foi de 150 kgf/cm^2 , durante um tempo de 15 min e temperatura de aproximadamente 160°C .

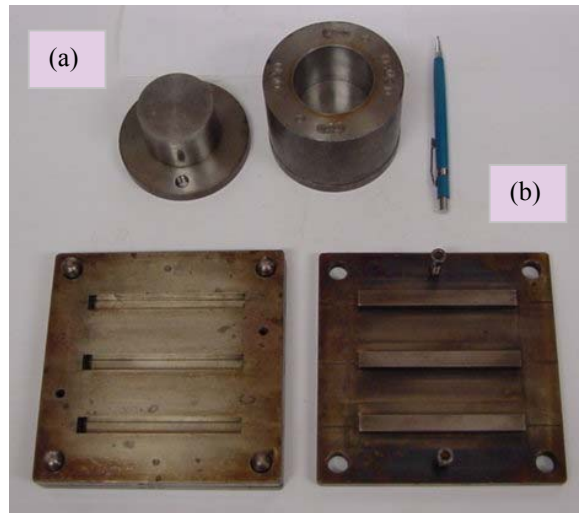


Figura 16 – Moldes utilizados na confecção dos corpos de prova de dimensões: (a) 50,8 mm de diâmetro e 3,2 mm de espessura e (b) 100 x 10 x 1 mm.



Figura 17 - Prensa hidráulica com aquecimento

3.2.2 – Caracterização dos Componentes e do Compósito

Determinação do teor de umidade das fibras: A absorção de umidade dos materiais é uma importante característica que determina a aplicação final e uso destes materiais. O teor de umidade das fibras de bagaço de cana foi determinado através da Norma ABNT NBR9656 (ABNT, 1986), onde:

- Pesaram-se 3 amostras de 1g de fibras de bagaço de cana cada
- Colocou-se em estufa a $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 24 h
- Resfriou-se em dessecador contendo sílica
- Pesou-se e recolocou-se em estufa até atingir peso constante
- Calculou-se o teor de umidade das fibras, utilizando-se a equação 1:

$$\%U = \frac{P - P_{as}}{P} \times 100 \quad (1)$$

Onde: %U = umidade (%)

P = massa inicial (g)

P_{as} = massa da amostra seca (g)

Determinação da perda de massa das fibras de bagaço de cana após tratamento com solução alcalina: Quando as fibras vegetais são submetidas ao tratamento químico com solução alcalina (NaOH), ocorre perda de massa devido à dissolução de componentes da fibra que são solúveis nesta solução. A perda de massa das fibras após o tratamento alcalino foi determinada através da equação 2:

$$\%PM = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde: %PM = Porcentagem de perda de massa (%)

M_i = Massa inicial da amostra (g)

M_f = Massa final da amostra após tratamento (g)

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A fim de observar a interação entre as fibras de bagaço de cana tratadas e não tratadas com a matriz, através da morfologia apresentada pelo material, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. O modelo do microscópio utilizado foi XL 30 Phillips, com fonte de elétrons de tungstênio e detetor de elétrons secundários e retroespalhados, disponibilizado pelo Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. As amostras foram fraturadas mecanicamente por impacto e tração e recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador modelo D2 Diode Sputtering System.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier: Com o intuito de caracterizar os grupos funcionais presentes nas amostras de resina fenólica e fibras de bagaço de cana através da frequência da vibração dos átomos, utilizou-se a técnica de Espectroscopia de infravermelho. Tanto as amostras de resina fenólica como as de fibras de bagaço de cana foram preparadas em pastilhas de KBr. O modelo do espectrômetro de infravermelho utilizado foi Perkin-Elmer 16, com transformada de Fourier. Esta análise foi realizada na Central de Análises Químicas da UFSC.

Ensaio de contração: O ensaio de contração foi realizado de acordo com o Manual de Qualidade Total CRIOS⁷ citado por Paiva (1997), é baseado na norma DIN 53464. Esta norma estabelece que deve ser medida a dimensão (comprimento) do molde frio e das peças moldadas. O molde utilizado para este ensaio é apresentado na Figura 16 (b). O cálculo é feito de acordo com a equação 3:

$$\%Cont = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (3)$$

Onde: %Cont = percentual de contração do material (%)

C_1 = comprimento do molde frio (mm)

C_2 = comprimento da peça moldada (mm)

Massa específica: A massa específica dos compósitos preparados neste trabalho foi determinada através da norma ASTM D792-66 (ASTM, 1979a), medindo-se a massa específica de plásticos sólidos através do deslocamento de líquido. Dentro desta norma foi utilizado o Método A, que são para plásticos na forma de barras, tubos, artigos moldados e folhas. O corpo de prova utilizado neste ensaio foi moldado de acordo com a norma ASTM D570-77 (ASTM, 1979b) para ensaio de resistência à água, o molde é apresentado na Figura 16 (a).

Absorção de água: O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM D570-77 (ASTM, 1979b). Dentro desta norma existem vários tipos de ensaios, para este trabalho, escolheu-se determinar a absorção de água por imersão durante 24h.

⁷MANUAL DA QUALIDADE TOTAL CRIOS. **Determinação da contração de materiais plásticos moldados.** Baseado na Norma DIN 53464 (Deutsches Institut Fur Normung).

O corpo de prova utilizado para este ensaio foi moldado de acordo com as especificações desta norma, sendo este um disco com 50,8 mm de diâmetro e 3,2 mm de espessura (Figura 16 (a)). A porcentagem de aumento de massa foi determinada pela equação 4:

$$\%Aumento\ de\ massa = \frac{massa\ final - massa\ inicial}{massa\ inicial} \times 100 \quad (4)$$

Dureza Shore: O ensaio para a determinação da dureza Shore foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 7456 (ABNT, 1982). O método prescrito nesta norma permite medir a penetração inicial ou a penetração após um tempo especificado. Para este trabalho, utilizou-se o durômetro do tipo Shore D, por ser adequado a polímeros rígidos. Os corpos de provas utilizados neste ensaio foram moldados de acordo com a mesma especificação do ensaio de absorção de água, molde Figura 16 (a), mas com mudança na espessura do corpo de prova para 5 mm (ASTM D570-77). As condições para a realização deste ensaio foram:

- Carga para dureza Shore D: 5 kg
- Tempo de leitura: 15 s
- Distância entre cada leitura: 6 mm
- Distância de leitura da borda: 12 mm
- Espessura das amostras: 5 mm.

O modelo do durômetro utilizado foi WOLTEST SD 300 como mostrado na Figura 18. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.



Figura 18 – Durômetro para ensaio de dureza Shore.

Resistência à tração: O ensaio de tração realizado neste trabalho foi de acordo com a norma ASTM D 882-95a (ASTM, 1995). Através deste ensaio pode-se determinar propriedades mecânicas do compósito, tais como tensão máxima, módulo de elasticidade e a curva tensão-deformação. O corpo de prova utilizado neste ensaio foi moldado de acordo com as especificações desta norma, tendo como dimensões 100 mm de comprimento, 10 mm de largura e 1 mm de espessura (Figura 16 (b)). O ensaio foi realizado no equipamento Emic DL2000 (Figura 19), na temperatura de 25°C, com velocidade de 5 mm/s e utilizando uma carga de 500 N. Este ensaio foi realizado no POLIMAT (Laboratório de Polímeros) do Departamento de Química da UFSC.



Figura 19 – Equipamento universal utilizado para ensaio de tração.

Resistência ao impacto: O ensaio de resistência ao impacto do tipo Charpy foi realizado através da norma ASTM D256 (ASTM, 1979c). Esta norma avalia o comportamento de corpos de prova sob o esforço de flexão mediante impacto, bem como a avaliação da fragilidade ou tenacidade dentro dos limites das condições de ensaio.

Os corpos de prova para este ensaio foram moldados em moldes utilizados para ensaio de tração (Figura 16 (b)), mudando-se a espessura para 6 mm. Os corpos de prova foram moldados sem entalhe. O ensaio foi realizado com pêndulo de 1 J. O modelo do equipamento de ensaio é do tipo Charpy WPM, conforme apresentado na Figura 20. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.



Figura 20 – Equipamento para ensaio de impacto Charpy.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está dividido em dois tópicos, no qual primeiramente será apresentado e discutido os resultados da caracterização dos componentes e finalmente os resultados e discussão da caracterização das propriedades do compósito propriamente dito.

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA E RESINA FENÓLICA

As fibras de bagaço de cana utilizadas na obtenção do compósito foram caracterizadas através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura. Também foram analisados o teor de umidade e a perda de massa após tratamento com solução de NaOH. A técnica de Espectroscopia de Infravermelho também foi utilizada para identificação da resina fenólica antes e após o processo de cura.

4.1.1 – Teor de Umidade das Fibras de Bagaço de Cana

A higroscopicidade das fibras de bagaço de cana está relacionada com a elevada porosidade das partículas, as quais retêm líquidos nos espaços interfibrilares (ICIDCA,1999, George *et al.*, 1998). Foi determinado um teor de umidade igual a 7,6 % para as fibras de bagaço de cana após serem moídas e tratadas superficialmente, que concorda com a faixa de 6 a 14% citadas por Caraschi e Leão (2001b) para materiais lignocelulósicos.

4.1.2 – Perda de Massa das Fibras de Bagaço de Cana Após Tratamento Superficial com NaOH

A massa das fibras após o tratamento com solução alcalina (NaOH 10%) reduziu aproximadamente 30% em relação à massa inicial. De acordo com Ray (2001) e Paiva (1997), esta perda de massa ocorre devido à dissolução de hemiceluloses e certa quantidade de lignina, que são solúveis em solução álcali, tornando as fibras mais finas, dispersas e com uma superfície rugosa. Esta percentagem de perda de massa concorda com os valores obtidos por Agrawal (2000), para fibras de palma após o tratamento com solução de NaOH.

4.1.3 – Análise Granulométrica

Após o processo de moagem, as fibras de bagaço de cana foram separadas utilizando-se peneiras com diferentes faixas granulométricas, entre 35 e 250 mesh. A Figura 21 apresenta um gráfico do percentual mássico em função das faixas granulométricas obtidas.

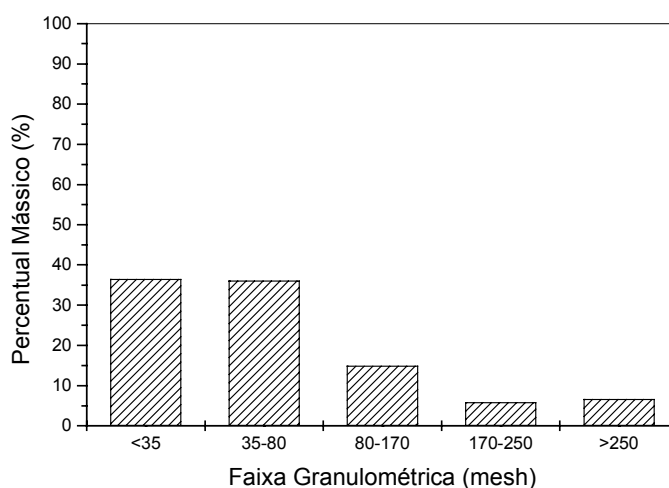


Figura 21 – Gráfico do percentual mássico em função da faixa granulométrica das fibras de bagaço de cana.

Optou-se por utilizar fibras com granulometria na faixa de 35-80 (0,420-0,177 mm) e 80-170 mesh (0,177-0,088 mm), obtidas no processo de moagem, da ordem de 35 e 15% da massa total, respectivamente, tendo-se desta maneira um controle do tamanho das fibras.

4.1.4 – Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Segundo o fabricante, a resina fenólica utilizada neste trabalho é constituída predominantemente de Novolaca com aproximadamente 10% de hexametenotetramina que age como agente de reticulação.

A Figura 22 apresenta o espectro infravermelho da resina comercial sem tratamento e após ser mantida na temperatura de 150°C durante 15 min, condições estas que favorecem o processo de cura desta resina.

A banda larga entre 3600 e 3100 cm^{-1} , correspondente ao estiramento do grupo *OH*, apresenta um ombro a 3520 cm^{-1} devido as hidroxilas livres (banda indicada pelo número 1 na Figura 22). As interações fracas, do tipo ligações de hidrogênio, entre os grupos hidroxilas da molécula de Novolaca, correspondem a uma banda forte indicada pelo número 2 na Figura 22. A variação da razão entre estas bandas para a resina após o processo de cura deve estar relacionado com mudanças no arranjo estrutural.

Mudanças no espectro infravermelho devido ao processo de cura também podem ser observadas nas bandas características do hexametenotetramina a 1235 e 1000 cm^{-1} (bandas 3 e 4, na Figura 22).

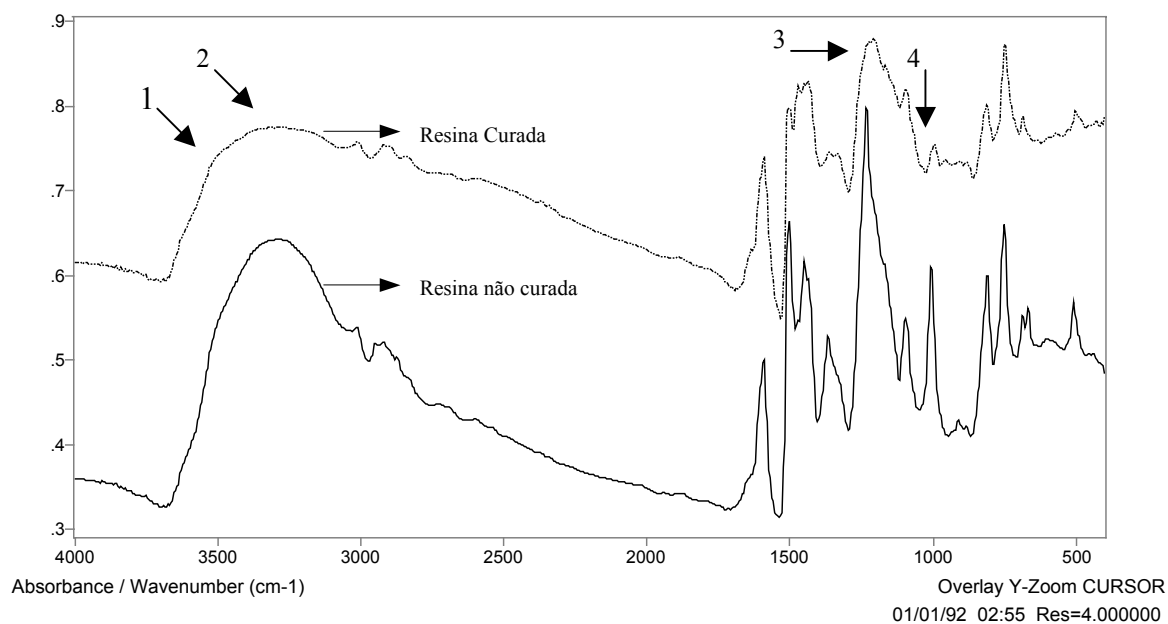


Figura 22 – Espectro de infravermelho para resina fenólica curada e não curada, respectivamente.

As mudanças das intensidades de bandas características de grupos funcionais em um mesmo espectro de infravermelho, da resina após processo de cura em relação a resina não curada é um indicativo de que ocorreu reação química entre os componentes da resina.

Os espectros de infravermelho das fibras de bagaço de cana com e sem tratamento com solução de hidróxido de sódio são coincidentes, ou seja, as bandas de absorção ocorrem no mesmo comprimento de onda, conforme mostrado na Figura 23.

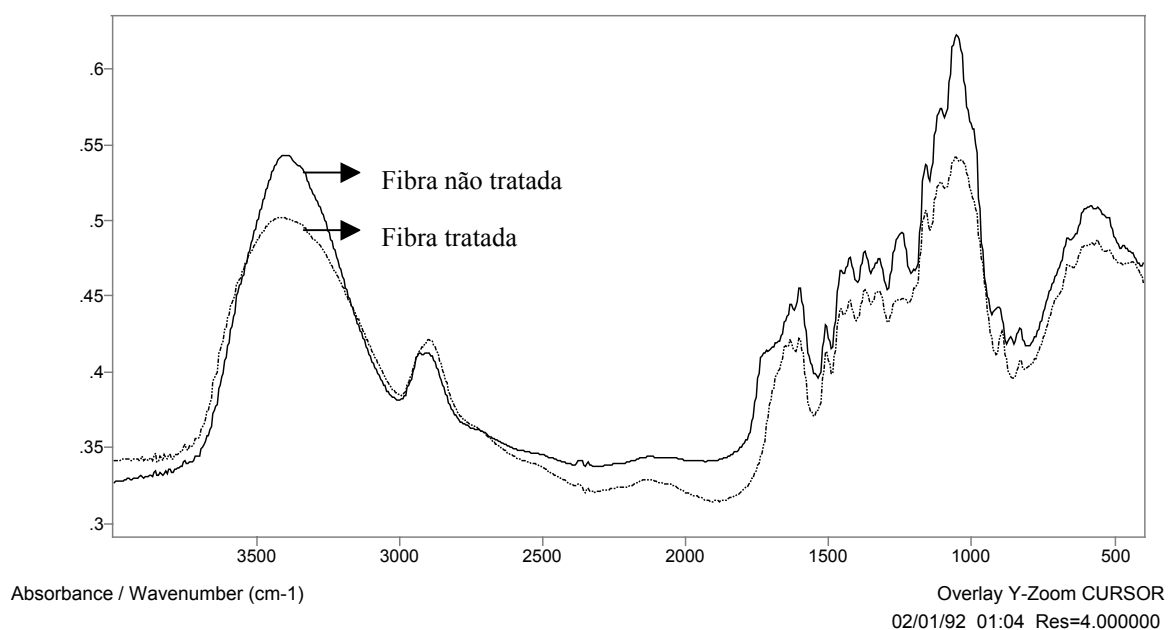


Figura 23 – Espectro de infravermelho para as fibras de bagaço de cana não tratadas e tratadas com solução de NaOH.

4.1.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de analisar a morfologia das fibras de bagaço de cana tratadas e não tratadas superficialmente com hidróxido de sódio, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

As superfícies das fibras tratadas com NaOH (mercerização) apresentaram características ligeiramente diferentes em relação às das superfícies das fibras não tratadas, conforme ilustrado na Figura 24.

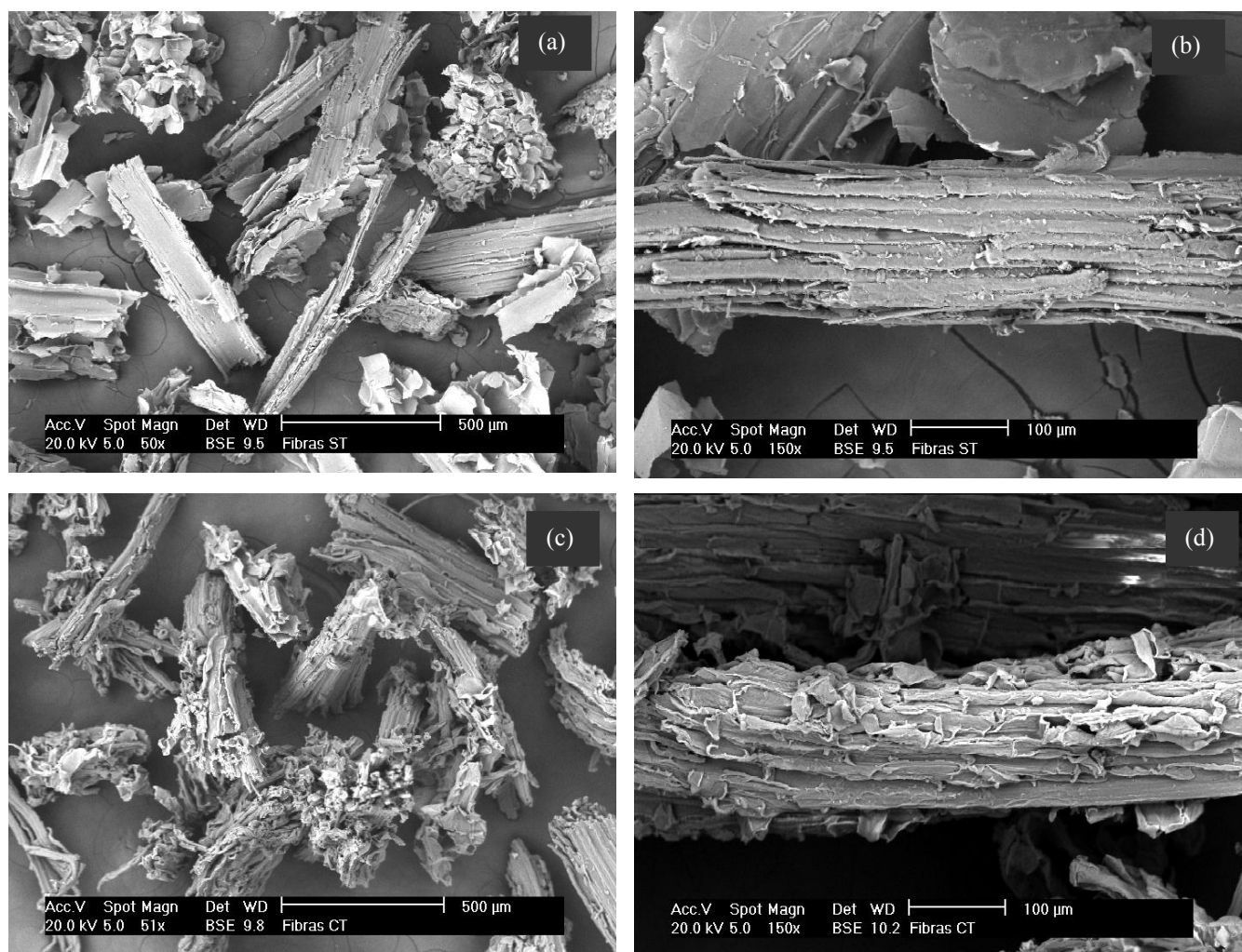


Figura 24 – Micrografias da superfície das fibras de bagaço de cana com granulometria G1: (a) e (b) não tratadas, (c) e (d) tratadas com solução de NaOH.

Um maior aumento da fibra permite observar uma maior rugosidade após o tratamento da fibra, devido provavelmente à solubilização de compostos em meio alcalino, Figura 24 (a) e (c), além de facilitar a desagregação do feixe das fibras, aumentando a área de superfície efetiva para contato com a matriz polimérica (Joseph *et al.*, 1996b e Martins e Joeques, 2000).

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO DE RESINA FENÓLICA REFORÇADO COM FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA

As propriedades dos compósitos utilizando fibras de bagaço de cana e resina fenólica, desenvolvidos neste trabalho, foram caracterizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e dos ensaios físico-químicos e mecânicos, tais como, densidade, absorção de água, contração, dureza Shore, tração e impacto Charpy. Através dos resultados de caracterização destas propriedades, foi possível determinar a influência da composição e granulometria dos compósitos, bem como o uso do tratamento superficial das fibras de bagaço de cana.

4.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da superfície dos corpos de prova fraturados durante os ensaios de tração-deformação do compósito reforçado com diferentes granulometrias e quantidades de fibras não tratadas e tratadas superficialmente com solução de hidróxido de sódio serão discutidas a seguir.

Nos compósitos reforçados com 29% de fibras, conforme mostrado nas micrografias apresentadas pelas Figuras 25 (a) e (b), observa-se uma textura com menor rugosidade em relação aos compósitos reforçados com 69% de fibras, Figura (c) e (d). Este fato está relacionado com o aumento da porcentagem de fibra na mistura, favorecendo a sobreposição das mesmas e dificultando a percolação da resina.

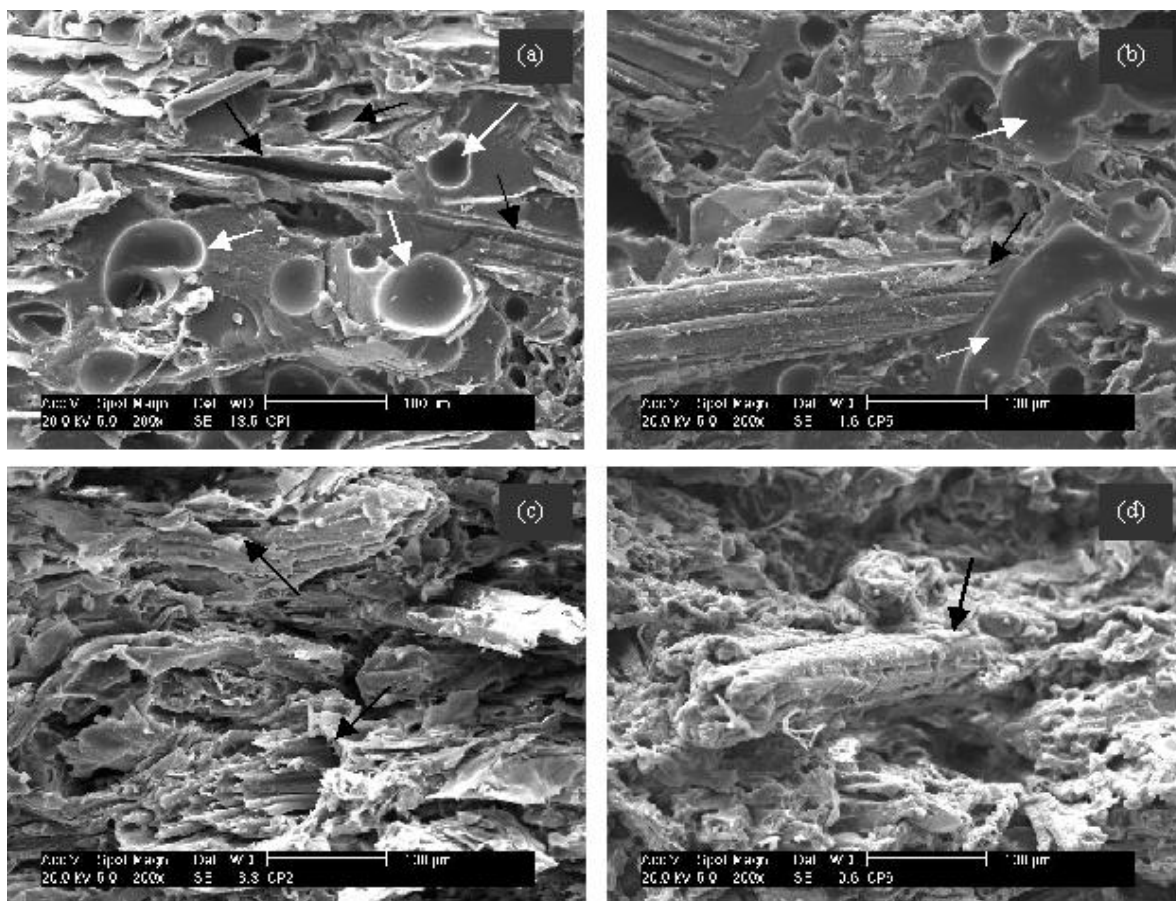


Figura 25 - Micrografias da fratura dos corpos de prova reforçados com fibras de granulometria G2: (a) com 29% de fibras não tratadas, (b) com 29% de fibras tratadas, (c) com 69% de fibras não tratadas e (d) com 69% de fibras tratadas.

As cavidades nas micrografias (Figuras 25 (a) e (b)), indicadas pelas setas brancas, são decorrentes dos espaços ocupados pela água resultante da reação de condensação de resina fenólica. Estas cavidades podem agir como concentradoras de tensão, reduzindo a capacidade de transporte da carga e a capacidade de absorção de energia do compósito (Paiva, 1997).

Comparando-se as micrografias apresentadas pelas Figuras 25 (a) e (b) com as (c) e (d), observa-se que a adição de fibras aparentemente reduz a quantidade das cavidades, este efeito não é observado claramente pela sobreposição das fibras, devido à maior percentagem de fibras neste último caso.

As micrografias dos compósitos reforçados com fibras sem tratamento superficial (Figura 25 (a) e (c)) sugerem uma interação entre a fibra e a matriz pouco eficiente, com regiões (indicadas pelas setas pretas) onde fibras são arrancadas da matriz durante a fratura (mecanismo de *pull-out*). As micrografias apresentadas nas Figuras 25 (b) e (d) para compósitos reforçados com fibras tratadas superficialmente com solução de NaOH, mostram boa adesão entre a fibra e a matriz, diminuindo desta forma os mecanismos de *pull-out*.

Este fato pode ser visto através das regiões em que as fibras aparecem impregnadas pela resina (indicada pelas setas pretas). O aumento da adesão é devido ao tratamento alcalino, melhorando as características adesivas da superfície das fibras através da remoção de impurezas naturais e artificiais, produzindo deste modo uma superfície rugosa (Joseph *et al.*, 1996b).

De acordo com Bizanda⁸ citada por Paiva *et al.* (1999), a tensão superficial e consequentemente a molhabilidade das fibras tratadas com solução alcalina se tornam mais altas, aumentando o entrelaçamento entre a matriz e a superfície rugosa das fibras.

O tratamento alcalino também proporciona a desagregação das fibras (desfibrilamento) ou seja, o desdobramento do feixe em fibras menores, aumentando assim a área superficial efetiva disponível para o contato com a matriz.

O aumento na adesão entre a fibra e a matriz refletirá em um aumento nas propriedades mecânicas do compósito.

Através das micrografias apresentadas pela Figura 26, em que fibras utilizadas possuem granulometria G1, observa-se a mesma textura e cavidades (indicadas pelas setas brancas) em relação à Figura 25, para compósitos reforçados com 29 e 69% de fibras com granulometria G2.

⁸BIZANDA, E.T. N. **The manufacture of roofing panel from sisal fibre reinforced composites.** Journal of Materials Processing Technology, v. 38, p. 369-380, 1993.

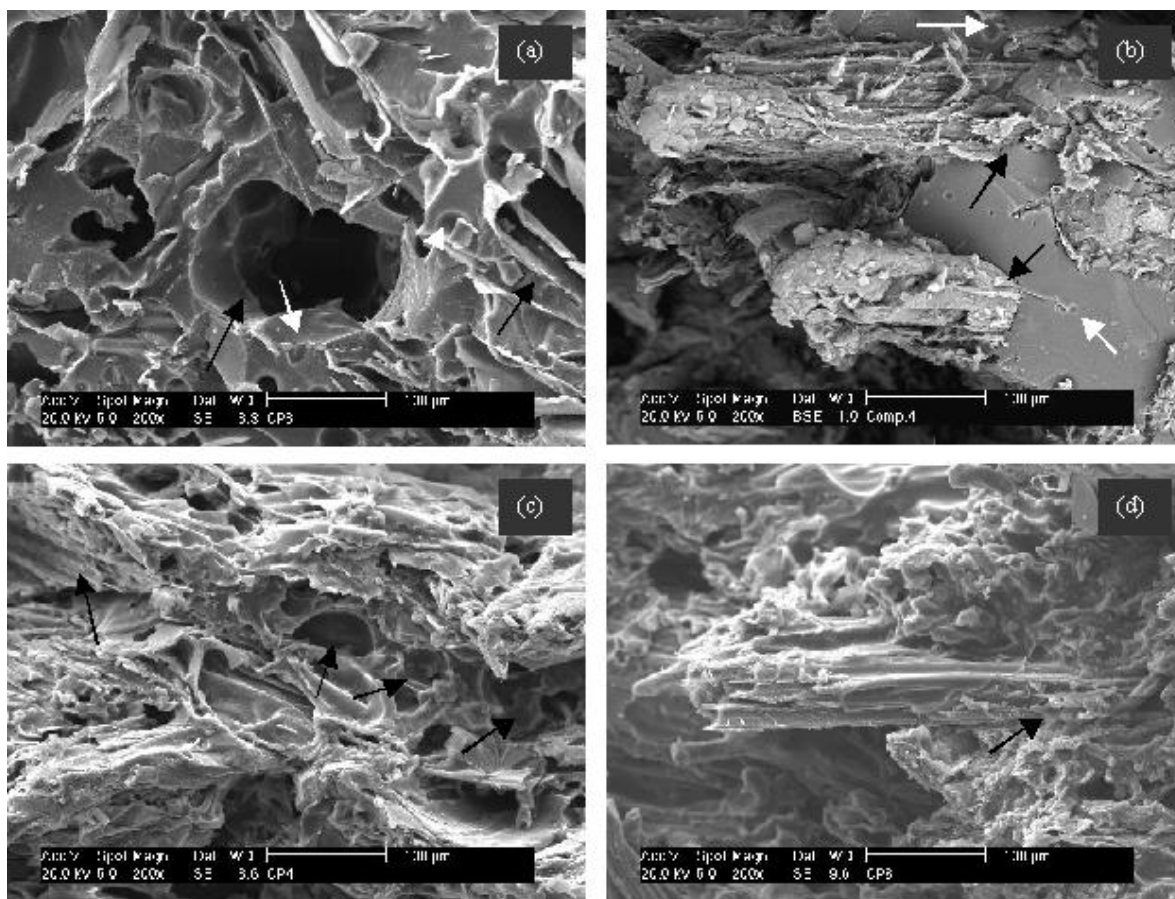


Figura 26 - Micrografias da fratura dos corpos de prova reforçados com fibras de granulometria G1: (a) com 29% de fibras não tratadas, (b) com 29% de fibras tratadas, (c) com 69% de fibras não tratadas e (d) com 69% de fibras tratadas.

As fibras tratadas e não tratadas superficialmente para este sistema apresentam o mesmo comportamento discutido anteriormente, com regiões apresentando boa adesão fibra/resina.

Nos compósitos reforçados com fibras não tratadas (Figura 26 (a) e (c)), aparecem regiões em que a fibra é liberada da matriz, sugerindo pouca adesão entre fibra/resina.

A adesão entre a fibra e a matriz é um parâmetro muito importante que deve ser levado em conta no desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras vegetais, influenciando por sua vez nas propriedades físico-químicas e mecânicas do compósito.

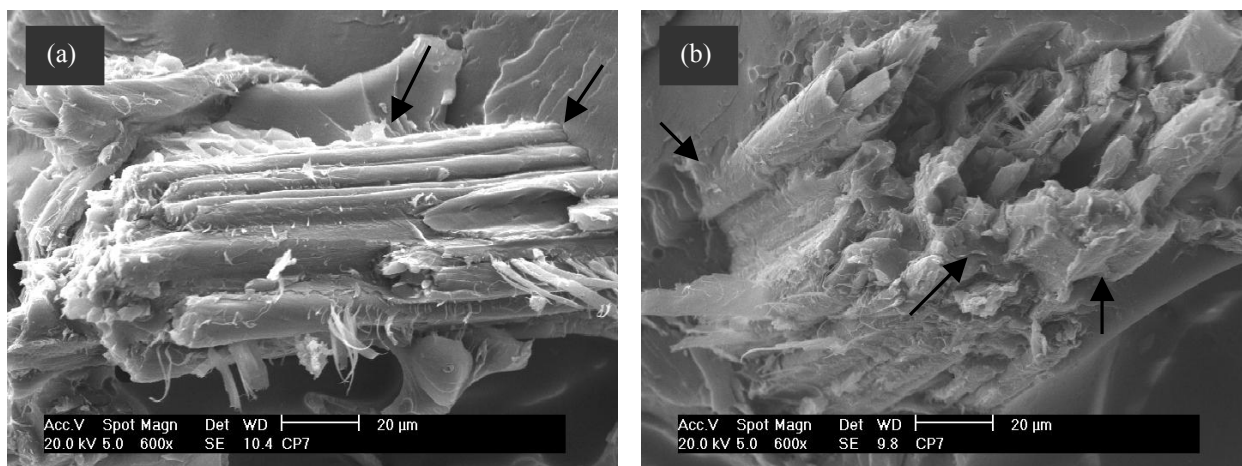


Figura 27 - Micrografias da fratura dos corpos de prova com granulometria G1: (a) e (b) com 29% de fibras tratadas superficialmente com solução de NaOH, com aumento de 600x.

As micrografias mostradas através das Figuras 27 (a) e (b) tiveram um aumento de 600x para demonstrar com mais clareza a adesão que ocorre entre a fibra e a matriz (indicada pelas setas pretas), com a utilização do tratamento superficial com solução de hidróxido de sódio.

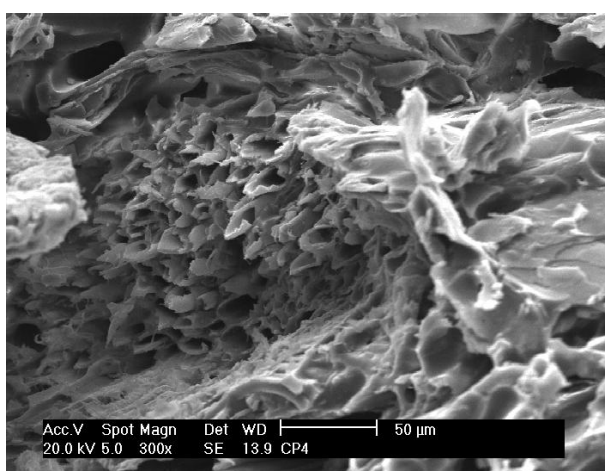


Figura 28 – Micrografia da fratura do corpo de prova com granulometria G1 e percentual de 69% de fibras sem tratamento, com aumento de 300x.

Na micrografia apresentada pela Figura 28 para o compósito reforçado com 69% de fibras, com um aumento de 300x, pode-se observar regiões em que aparecem sobreposições das fibras. Este fato ocorre devido à grande quantidade de fibras em relação a resina.

4.2.2 – Ensaio de Massa Específica

A Figura 29 mostra os valores da massa específica para os compósitos com diferentes percentuais de fibras de bagaço de cana e distribuição granulométrica, utilizando fibras tratadas e não tratadas superficialmente. A notação TG1 e TG2 correspondem a fibras tratadas com granulometria 0,420-0,177 mm e 0,177-0,088 mm, respectivamente. NTG1 e NTG2 correspondem a fibras não tratadas com as mesmas granulometrias descritas anteriormente.

A massa específica dos compósitos, em relação ao percentual de fibras (em peso) de bagaço de cana sofre uma redução com o aumento do percentual de fibras não tratadas. Este fato pode ser explicado devido à baixa massa específica das fibras de bagaço de cana em relação à resina fenólica e ao fato de haver uma maior sobreposição das fibras, aumentando a porosidade e dificultando a percolação da resina por entre os interfibrilares das mesmas. Em relação às fibras tratadas e não tratadas superficialmente, observa-se que a massa específica dos compósitos reforçados com fibras tratadas superficialmente com solução de NaOH aumentou, comparativamente aos compósitos reforçados com fibras não tratadas, isto pode ser devido ao tratamento superficial eliminar impurezas tais como ceras, resíduos orgânicos e inorgânicos; e compostos tais como hemicelulose e ligninas, desagregando o feixe de fibras e aumentando a superfície efetiva para contato com a matriz e também devido às fibras estarem mais ricas em celulose, que possui uma massa específica entre 1,27 a 1,60 g/cm³.

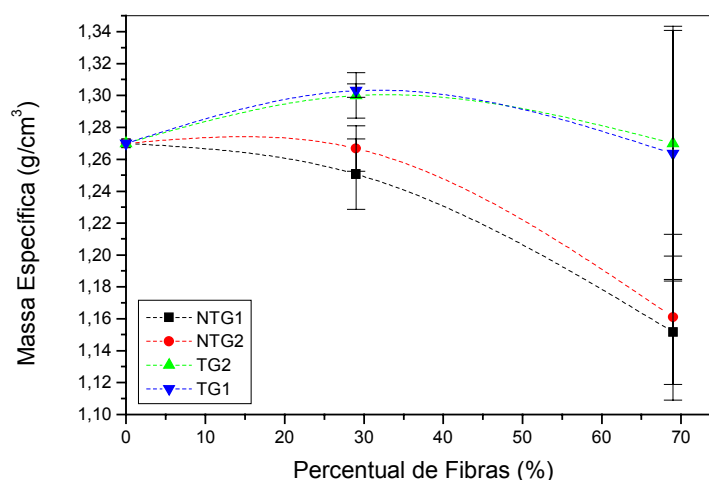


Figura 29 – Massa específica dos compósitos em função do percentual de fibras, granulometria e tratamento superficial das fibras.

A massa específica dos compósitos reforçados com 69% em peso de fibras tratadas diminuiu em relação aos compósitos reforçados com 29% em peso de fibras tratadas, quando esta deveria aumentar devido à adição de uma fibra mais rica em celulose e com massa específica maior que a da resina. Neste caso porém, a razão resina/fibras de bagaço de cana é muito reduzida, impossibilitando um contato maior entre fibra e resina, não preenchendo completamente os poros das fibras que estão mais abertos devido ao tratamento superficial (aumento de hidrofiliabilidade).

As granulometrias utilizadas neste trabalho não apresentaram influência significativa sobre a massa específica dos compósitos estudados.

4.2.3 – Ensaio de absorção de água:

A absorção de umidade para os plásticos em geral é baixa, entretanto, os materiais lignocelulósicos, como por exemplo a madeira e o bagaço de cana, possuem a tendência de absorver umidade, pois estes são constituídos principalmente por celulose, lignina e

hemiceluloses que absorvem a umidade (hidrofilicos) entre 6 e 14%. Materiais lignocelulósicos mudam as suas dimensões quando absorvem umidade, porque a parede celular destes materiais possuem grupos hidroxila que interagem com água por meio de ligações de hidrogênio.

As hemiceluloses são os principais responsáveis pela absorção de umidade, além da fração amorfa de lignina e da superfície da celulose cristalina que possui dificuldade em se dissolver, mas com a tendência de reter líquidos em seus espaços interfibrilares, tais aspectos também contribuem para a absorção de umidade (Caraschi e Leão, 2001b e George *et al.*, 1998).

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 30, para o ensaio de absorção de água, pode-se verificar que para compósitos com maior percentual de fibras de bagaço de cana (69%), a absorção de água aumentou em relação ao menor percentual de fibras e à resina pura. Este resultado já era esperado de acordo com as referências feitas anteriormente por Carashi e Leão (2001) e George *et al.*, (1998).

Em relação à absorção de água em compósitos utilizando fibras tratadas e não tratadas superficialmente com solução de NaOH, também apresentadas na Figura 30, verifica-se uma diminuição na absorção de água para compósitos com fibras tratadas em relação ao compósito com fibras não tratadas.

Este resultado deve-se a hidrofiliidade das fibras que é reduzida devido à maior interação destas com a matriz, diminuindo deste modo as chances dos grupos hidroxila destas fibras entrarem em contato com moléculas de água, resultando em uma interação satisfatória entre a fibra e a matriz (George *et al.*, 1998).

As faixas granulométricas das fibras utilizadas neste trabalho não apresentaram influência significativa sobre os resultados no ensaio de absorção de água.

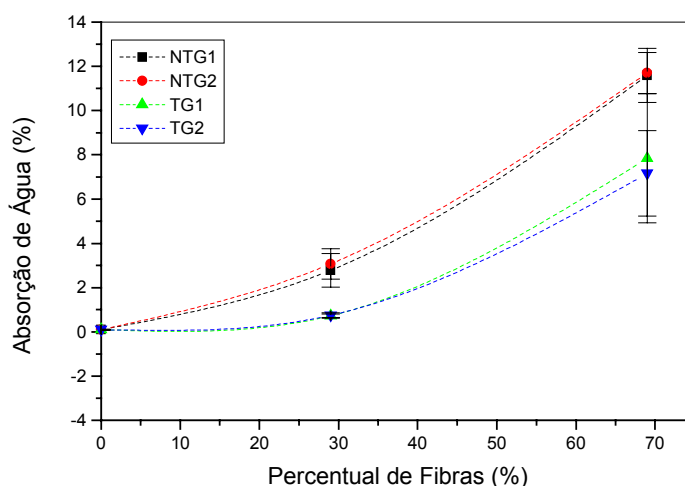


Figura 30 – Ensaio de absorção de água para resina fenólica sem fibras e para os compósitos com diferentes granulometrias e percentuais de fibras tratadas e não tratadas superficialmente.

4.2.4 – Ensaio de Contração

A porcentagem de contração de materiais moldados é um parâmetro importante que deve ser levado em consideração durante a fabricação de moldes e quando se necessita de materiais com dimensões bem restritas. Materiais moldados por compressão tendem a apresentar um grau de contração considerável, que pode chegar a 2%.

Através dos resultados apresentados na Tabela 7, observou-se que os compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana tiveram uma contração menor em relação à resina fenólica sem reforço.

Para compósitos reforçados com 29% de fibras, a contração foi mais alta que em relação aos compósitos reforçados com 69% de fibras, pode-se concluir que a adição de maior quantidade de fibras neste tipo de matriz (resina fenólica do tipo Novolaca) diminui a contração. Em relação ao compósito CP6, esperava-se que a contração fosse menor que no compósito CP5, considerando a tendência dos outros resultados obtidos.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de contração

Experimentos	Contração (%)
Resina Pura	0,52
CP1 – 29% F (NTG2)	0,20
CP2 – 69% F (NTG2)	0,06
CP3 – 29% F (NTG1)	0,35
CP4 – 69% F (NTG1)	0,20
CP5 – 29% F (TG2)	0,43
CP6 – 69% F (TG2)	0,50
CP7 – 29% F (TG1)	0,40
CP8 – 69% F (TG1)	0,30

A contração teve um aumento para compósitos com fibras tratadas com solução de hidróxido de sódio, este fato pode ser decorrente da maior adesão entre a fibra tratada e a matriz. Em relação as faixas granulométricas, os compósitos com fibras tratadas, de menor tamanho (TG2), apresentando maior interação com a matriz, resultaram em um maior efeito de contração. Para os compósitos com fibras não tratadas, com menor interação com a matriz o efeito da contração foi maior para as fibras maiores (NTG1).

4.2.5 – Ensaio de Dureza Shore D

No ensaio de dureza Shore D, que é aplicado a polímeros rígidos, é avaliada a dureza da superfície do material através da penetração de uma haste em forma de cone. Este ensaio é uma referência que pode auxiliar na indicação da tenacidade ou fragilidade do material.

Os resultados apresentados na Figura 31 mostram que houve uma diminuição da dureza à medida que a porcentagem de fibras foi aumentada, indicando que a resistência mecânica à penetração diminui com a presença das fibras. Este fato pode ser consequência da higroscopicidade das fibras, que as conduz a uma absorção da umidade do ar, na qual as moléculas de água absorvidas teriam um efeito plastificante na superfície do material (Paiva, 1997).

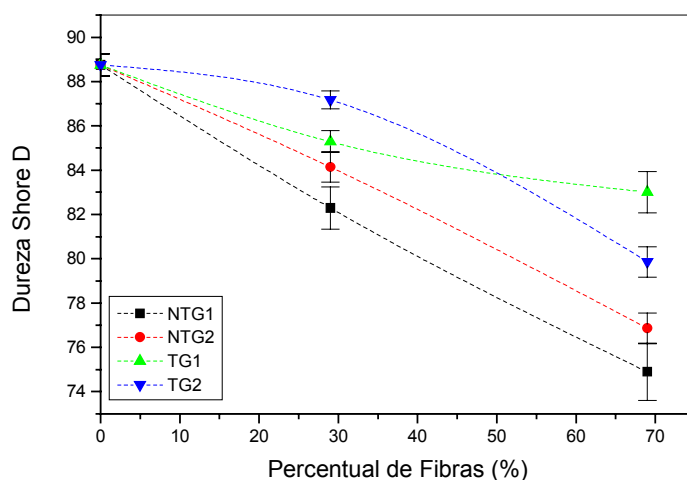


Figura 31 – Ensaio de dureza para resina fenólica sem fibras e para os compósitos com diferentes granulometrias e percentuais de fibras tratadas e não tratadas superficialmente.

Em relação à utilização de fibras tratadas e não tratadas superficialmente nos compósitos em questão, observa-se um aumento na dureza em compósitos utilizando fibras tratadas, este fato

deve-se à diminuição da higroscopicidade do compósito devido à boa interação entre a fibra e a matriz, causada pelo tratamento superficial, que impede que grupos hidroxila da celulose das fibras entrem em contato com moléculas de água.

Os compósitos reforçados com fibras na faixa granulométrica entre 0,177-0,088 mm apresentaram maior dureza em relação a faixa granulométrica de 0,420-0,177mm, para os compósitos reforçado com 29 e 69% de fibras não tratadas e para o compósito reforçado com 29% de fibras tratadas. Este fato é devido à melhor distribuição das fibras na superfície, pois a incidência de fibras maiores na superfície leva a regiões de menor dureza. A interação fibra/matriz é favorecida por fibras menores, aumentando desta forma a dureza.

Para compósitos reforçados com 69% de fibras tratadas, a dureza aumentou para o caso da faixa granulométrica de 0,420-0,177mm em relação à faixa granulométrica de 0,177-0,088 mm, não seguindo a tendência dos outros resultados. Este resultado pode estar relacionado a possíveis imperfeições no corpo de prova.

4.2.6 – Ensaio de Tração

Através dos ensaios de tração-deformação foi possível conhecer como o compósito de resina fenólica reforçado com fibras de bagaço de cana reage aos esforços de tração. Tal comportamento pode ser avaliado através da curva tensão-deformação, resistência à tração e módulo de elasticidade.

A resina fenólica utilizada neste trabalho apresenta característica de material frágil, conforme comprovado em teste de tração deformação. A foto dos corpos de prova do compósito reforçado com fibras de bagaço de cana fraturados através do ensaio de tração-deformação, apresentada na Figura 32, mostra características de uma fratura frágil, não havendo a formação de “pescoço” durante o ensaio de tração. Estas observações conferem com a curva tensão-

deformação, apresentada na Figura 33, em que não aparecem limite de escoamento e deformação plástica, caracterizando-se desta forma em um material duro e frágil. Utilizou-se apenas uma das curvas de tensão-deformação dos compósitos estudados, pelo fato de apresentarem o mesmo comportamento.

Em relação à deformação mediante a tensão aplicada (Figura 33), verificou-se que os compósitos de resina fenólica reforçados com fibras de bagaço de cana apresentam baixas deformações, começando com 1,25 mm chegando até uma deformação máxima de aproximadamente 2,25 mm, resultando em um baixo alongamento na ruptura. As deformações de 0 a 1,25 mm podem ser desconsideradas, pois são devido ao ajuste da garra do equipamento de ensaio.



Figura 32 – Foto dos corpos de prova do compósito fraturado mediante ensaio de tração.

Pode-se observar na Figura 34 que a adição de fibras de bagaço de cana em matriz de resina fenólica aumentou a resistência à tração em relação à resina fenólica sem fibras, comprovando desta forma que as fibras estão atuando como reforço em matrizes frágeis, distribuindo de forma mais uniforme as tensões, quando submetidas a esforços.

Em relação ao percentual de fibras adicionadas ao compósito, verificou-se que a resistência à tração para o percentual de 29% em peso de fibras é maior que o percentual de 69% em peso de fibras.

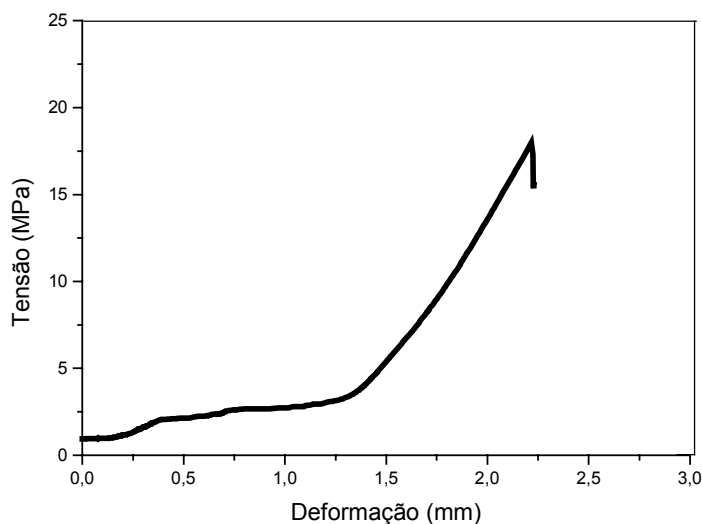


Figura 33 – Curva tensão-deformação do compósito.

A resistência à tração para percentuais maiores que 50% em peso de fibras, tende a decrescer, pelo fato de ocorrer sobreposição das fibras, dificultando a percolação da resina por entre elas, conforme visto na micrografia apresentada pela Figura 28. Já para percentuais menores que 20% em peso de fibras, o carregamento torna-se ineficiente, pois a matriz não é ancorada suficientemente pelas fibras (Joseph *et al.*, 1999).

A resistência à tração para compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana com faixa granulométrica entre 0,420-0,177 mm foi menor comparativamente à faixa granulométrica entre 0,177-0,088 mm, mas com valores de resistência à tração muito próximos, para ambos os casos. Estes resultados podem ser devido ao tamanho das faixas granulométricas terem tamanhos de fibras próximos e estarem abaixo do comprimento crítico.

Segundo Joseph *et al.* (1999), que estudou vários tamanhos de fibras curtas de sisal com tamanhos de 5 até 75 mm, em compósitos reforçados por fibras curtas há um comprimento crítico de fibras necessário para que a resistência máxima seja alcançada, pois a eficiência da transferência de tensões, depende do comprimento das fibras e da magnitude das interações na interface fibra-matriz.

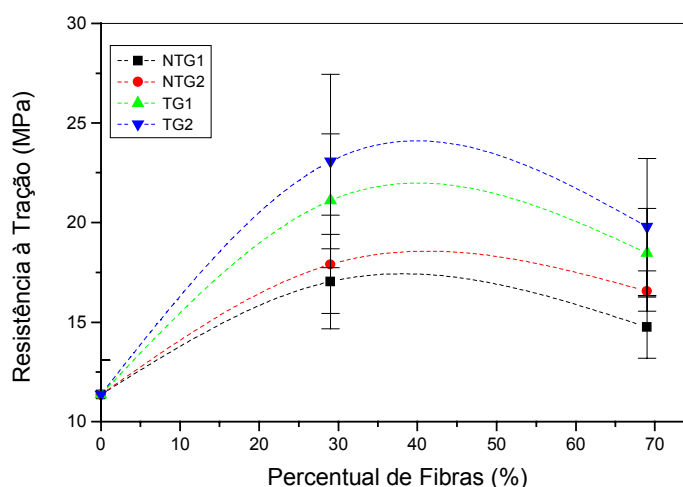


Figura 34 – Resistência à tração para a resina fenólica sem fibras e para os compósitos com diferentes granulometrias e percentuais de fibras tratadas e não tratadas superficialmente.

No caso de compósitos reforçados com fibras mais curtas que este comprimento crítico, as fibras são retiradas da matriz durante o esforço mecânico e o compósito falha sob baixas tensões. Para o caso de compósitos reforçados com comprimentos de fibras maiores que o comprimento crítico, um decréscimo na resistência à tração é esperado, devido ao emaranhamento das fibras.

Nos compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana tratadas, houve um aumento na resistência à tração em relação aos compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana não tratadas. Este comportamento é devido à boa adesão entre a fibra e a matriz, proporcionada pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio, conforme já mostrado nas micrografias da Figuras 27 (a) e (b).

A resistência à tração e ao alongamento na ruptura são propriedades extremamente dependentes da adesão interfacial entre as fases presentes, pois se a adesão não for eficiente, há grande probabilidade de se originar uma falha que leva o material à ruptura na região interfacial. A ausência de adesão torna esta região mais fraca (Caraschi e Leão, 2001a).

Os resultados para o módulo de elasticidade para os compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana tratadas e não tratadas, apresentados na Figura 35, seguiram a mesma tendência apresentada para a resistência à tração, ou seja, um aumento nesta propriedade foi obtido com o uso de fibras tratadas, e com o percentual de 29% em peso de fibras, seguido de decréscimo para o percentual de 69% em peso de fibras.

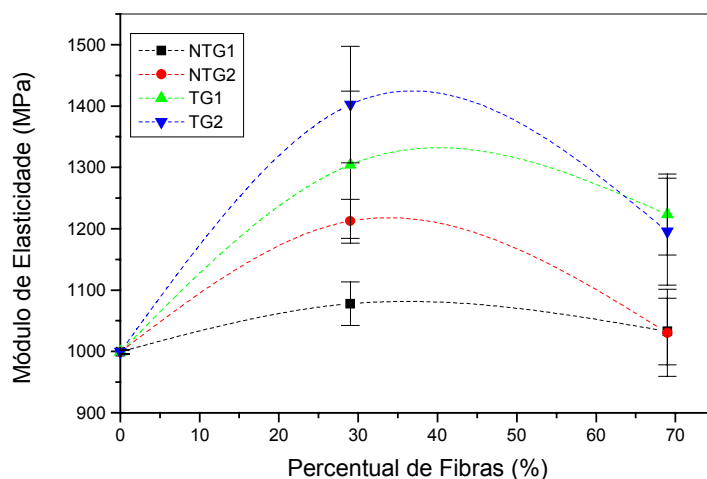


Figura 35 – Módulo de elasticidade para a resina fenólica sem fibras e para os compósitos com diferentes granulometrias e percentuais de fibras tratadas e não tratadas superficialmente.

Em relação à resina fenólica sem fibras, um aumento no módulo de elasticidade foi observado com a adição de fibras, aumentando desta forma a rigidez do material e diminuindo a deformação elástica.

O módulo de elasticidade em relação às faixas granulométricas utilizadas neste trabalho não foi significativamente influenciado para o percentual de 69% de fibras, devido ao fato de haver sobreposição das fibras quando há grande quantidade destas em relação a resina.

4.2.7 – Ensaio de Impacto Charpy

Através do ensaio de impacto, pode-se observar o quanto o compósito a base de resina fenólica e reforçado com fibras de bagaço de cana resistem à aplicação da energia de impacto.

De acordo com Van Krevelen⁹ (1990) citado por Paiva *et al.* (1999), em compósitos reforçados com fibras, as funções são específicas, onde a matriz absorve a energia de impacto e serve de conexão como o agente de reforço, o qual por sua vez age como inibidor da propagação da falha.

Os resultados apresentados pela Figura 36 mostram que a adição de fibras na matriz de resina fenólica em relação à matriz de resina fenólica sem fibras, aumenta a resistência ao impacto. Este comportamento pode estar associado ao fato das fibras absorverem e distribuírem melhor a energia ao impacto, aumentando a tenacidade do material.

Para percentuais de 69% de fibras em peso, a resistência ao impacto aumenta em relação ao percentual de 29% de fibras em peso para ambos os casos de fibras tratadas e não tratadas, devido ao maior percentual de fibras distribuírem maior energia durante o impacto.

⁹VAN KREVELEN, D.W. **Properties of Polymers**. 3. ed. Elsevier Science Publishers, p. 38, 1990.

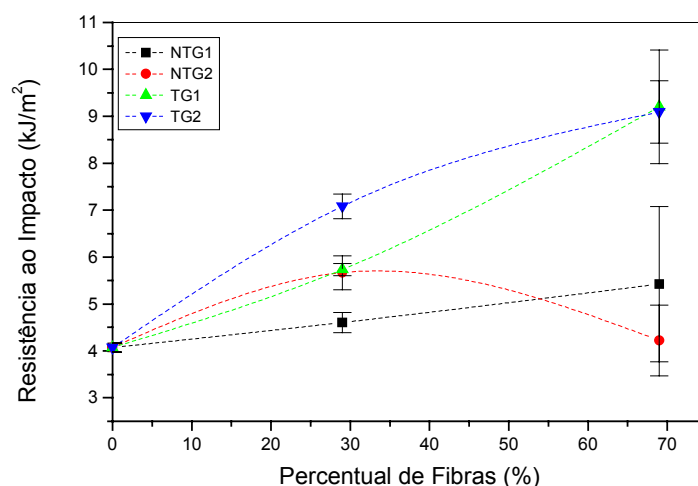


Figura 36 – Resistência ao impacto para a resina sem fibras e para os compósitos com diferentes granulometrias e percentuais de fibras tratadas e não tratadas superficialmente.

Para o caso do compósito reforçado com 69% de fibras não tratadas com granulometria G2, esperava-se que a resistência ao impacto aumentasse, considerando-se a tendência dos outros resultados obtidos. Este resultado pode estar relacionado a falhas nos corpos de prova ocasionadas durante moldagem.

Nos compósitos reforçados com fibras tratadas, observa-se um aumento na resistência ao impacto em relação aos compósitos reforçados com fibras sem tratamento. Estes resultados são devido à boa adesão entre a fibra e a matriz, ocasionada pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio observada através das micrografias da Figura 27 (a) e (b).

Segundo Joseph *et al.* (1996a), em geral os compósitos termofixos tendem a aumentar as suas propriedades mecânicas com o comprimento das fibras. O tamanho das fibras para os compósitos com 69% em peso de fibras não tratadas e tratadas com faixa granulométrica entre 0,420-0,177 mm, apresentaram um ligeiro aumento na resistência ao impacto, enquanto que para o caso dos compósitos com 29% em peso de fibras tratadas e não tratadas, este comportamento mudou, diminuindo a resistência ao impacto. Estes resultados mostram que o tamanho das fibras utilizadas neste trabalho possui influência sobre a resistência ao impacto, mas pouco significativa. Este fato pode estar relacionado ao tamanho das faixas granulométricas serem

próximas e ao tamanho da fibra estar abaixo do comprimento crítico, pois de acordo com Paiva *et al.* (1999), que utilizou fibras de sisal com tamanhos variando de 5 até 30 mm em matriz fenólica, a resistência ao impacto foi maior, para maiores comprimentos de fibras, pois quanto mais longa a fibra, menor o número de pontas de fibras e menor o número de defeitos que essas pontas possam gerar no compósito como um todo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As micrografias dos corpos de prova do compósito de resina fenólica reforçado com fibras de bagaço de cana mostraram uma fraca adesão entre as fibras de bagaço de cana não tratadas e a resina fenólica. Para as fibras tratadas com solução de NaOH, houve uma melhora na adesão entre a fibra e a resina fenólica, melhorando a resistência à tração e ao impacto, e aumentando a absorção de água.

A adição de fibras de bagaço de cana na matriz de resina fenólica aumentou a resistência ao impacto e à tração, em relação à resina fenólica sem adição de fibras, indicando que as fibras agem como reforço e não somente como carga. Os compósitos com percentual de 29% em peso de fibras de bagaço de cana apresentaram os melhores resultados para os ensaios de absorção de água, dureza Shore D e resistência à tração, comparativamente aos compósitos com 69% de fibras, pois um grande percentual de fibras conduz a uma sobreposição destas, agindo de forma negativa sobre as propriedades em geral do compósito. Para o caso da resistência ao impacto, os resultados foram melhores para os compósitos com 69% em peso de fibras de bagaço de cana que para os com 29%, devido ao fato de maiores quantidades de fibras absorverem maior energia de impacto.

Nos ensaios mecânicos, as faixas granulométricas estudadas neste trabalho apresentaram influência, mas pouco significativa, devido ao tamanho das faixas granulométricas estarem próximos e com tamanho abaixo do comprimento crítico. Nos ensaios de absorção de água e massa específica, as faixas granulométricas não apresentaram influência.

Concluindo, a utilização de fibras de bagaço de cana com reforço em resina fenólica é uma alternativa de grande viabilidade, resultando em um material de diferentes propriedades dos componentes puros, constituindo uma opção para a redução de custos em aplicações industriais e também ajudando na preservação do meio ambiente.

Para futuros trabalhos deixa-se como sugestão:

- ✓ O estudo de comprimentos maiores de fibras de bagaço de cana (acima de 5 mm) com o intuito de aumentar ainda mais as propriedades mecânicas do compósito;
- ✓ O estudo de diferentes matrizes poliméricas reforçadas com fibras de bagaço de cana;
- ✓ O estudo da eficiência de diferentes tipos de tratamento superficial sobre as propriedades dos compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana, tais como o tratamento com silano, anidrido maleico, etc.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação de dureza Shore:** NBR 7456- Plástico. São Paulo, 1982.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação de umidade por secagem em estufa:** NBR 9656. São Paulo, 1986.

AGNELLI, J. A. M. Caracterização de Polímeros por Infravermelho. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 4, 1997, Salvador, BA. **Apostila do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Salvador, BA: Abpol, 1997.

AGRAWAL, R.; SAXENA, N. S.; SHARMA, K. B.; THOMAS, S.; SREEKALA, M. S. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treat oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. **Materials Science & Engineering**, v. 277, p. 77-82, 2000.

AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites. *Polymer*, v. 41, p. 1589-1596, 2000.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for specific gravity and density of plastics by displacement:** D792-66, v. 35, Philadelphia, 1979a.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting:** D882-95a, New York, 1995.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for water absorption of plastics:** D570-77, v. 35, Philadelphia, 1979b.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method of impact resistance of plastics and electrical insulating material:** D256-78, v. 35, Philadelphia, 1979c.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos.** 2 ed . Campinas, SP: Editora UNICAMP, 1996.

BILLMEYER, Jr. F. W. **Textbook of Polymer Science.** 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

BITTENCOURT, E. **Processamento e caracterização de compósitos lignocelulósicos a partir de resíduos particulados de madeira e fibras vegetais.** 2002. Tese (Doutorado em ciências e engenharia de materiais). UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.

BRYDSON, J. A. **Plastic Materials.** Princeton, New Jersey: D. Van Nostrand Company Inc., 1966.

CALLISTER, Jr. W. D. **Materials Science and Engineering and Introduction**. 5 ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1999.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Compósitos de polipropileno reforçado com capim-elefante. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 6, 2001, Gramado, RS. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Gramado, RS: Abpol, 2001a. CD-ROM.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Compósitos de polihidroxibutirato com fibras naturais. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 6, 2001, Gramado, RS. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Gramado, RS: Abpol, 2001b. CD-ROM.

ELIAS, H. G. **Macromolecules – Structure and Properties**. 2 ed. New York: Plenum Press, vol. 1, 1984.

EMBRAPA.- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Agroecologia da cana-de-açúcar**. Disponível: <<http://www.cnpm.embrapa.br/projetos/cana/agroeco.html>>. Acesso em: 15 de abril de 2001.

FERRO, S. Resistência ao impacto segundo Izod e Charpy. Parte II. **Plástico Moderno**, v. 256, p. 38-42, 1995.

GASSAN, J., BLEDZKI; A. K. The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties a jute-polipropylene composites. **Composites Part A**, v. 28, p. 1001-1005, 1997.

GEORGE, J.; BHAGAWAN, S. S.; THOMAS, S. Effects of environment on the properties of low-density polyethylene composites reinforced with pineapple-leaf fibre. **Composites Science and Technology**, v. 58, p. 1471-1485, 1998.

INSTITUTO CUBANO DE PESQUISA DOS DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR. **Manual dos derivados da cana-de-açúcar**. Brasília: ABIPTI, p. 474, 1999.

JOSEPH, K.; MATTOSO, L. H. C.; TOLEDO, R. D.; THOMAS, S.; CARVALHO, L. H. de; POTHEN, L.; KALA, S.; JAMES, B. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. In: **Natural polymer and agrofibers composites**, FROLLINI, E.; LEÃO, A. L. and MATTOSO, L. H. C., eds. USP/UNESP/EMBRAPA, São Carlos, 2000.

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S. de; CARVALHO, L. H. de. Compósito de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 5, 1999, Águas de Lindóia, SP. **Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Águas de Lindóia, SP: Abpol, 1999. CD-ROM.

JOSEPH, K.; VARGHESE, S.; KALAPRASAD, G.; THOMAS, S.; PRASANNAKUMARI, L.; KOSHY, P.; PAVITHRAN, C. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fibre reinforced polymer composites. **European Polymer Journal**, v. 32, p. 1243-1250, 1996a.

JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, v. 37, p. 5139-5149, 1996b.

KOGA, M. E. T. Matérias-prima fibrosas. **Celulose e Papel**, 2 ed., São Paulo, IPT- SENAI, p. 36-37, 1988.

KOPF, P. W. Phenolic Resins. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. USA: Wiley-Interscience Publisher, John Wiley & Sons, v. 11, p. 42-62, 1985.

LUBIN, G. **Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites**. New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne: Van Nostrand Reinhold Company, 1969.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.

MANO, E. B. **Polímeros com Materiais de Engenharia**. São Paulo: Editora Edgarg Blucher Ltda, 1991.

MARTINS, M. A.; JOEKES, I. A preliminary study on the use of sisal fibers as a reinforcement for tire rubber. In: Third International Symposium on Natural Polymers and Composites (ISNaPol), 3, 2000, São Pedro, SP. **Anais Third International Symposium on Natural Polymers and Composites**. São Carlos, SP: Embrapa/ UNESP/USP-IQSC, 2000.

MATTEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composites Materials: Engineering and Science**. 1 ed. Great Britain: Chapman & Hall, 1994.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos Polímeros**. São Paulo: Polígono, Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

MORII, T.; TANAKA, A.; HAMADA, H. Influence of molding condition on tensile properties of flat braided fabric reinforced phenolic composite. **Composites Part A**, v. 32, p. 1505-1511, 2001.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 9 ed. rev. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1990.

O APROVEITAMENTO industrial de resíduos. **Notícias Fapesp**. São Paulo, n. 33, Julho de 1998. Disponível em: <http://www.fapesp.br/notfap33.htm>. Acesso em 20 agosto de 2001.

PAIVA, J. M. F. de. **Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Poliméricas de Resina Fenólica Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar**. 1997. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Instituto de Química de São Carlos (Área Interunidades), Universidade de São Paulo.

PAIVA, J. M. F. de; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de matriz termofixa reforçada com fibras vegetais. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 5, 1999, Águas de Lindóia, SP. **Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Águas de Lindóia, SP: Abpol, 1999. CD-ROM.

PATURAU, J. M. **By Products of the Cane Sugar Industry**. 3 ed. Elsevier Publishers B. V. Amsterdam, The Netherlands, v. 11, p. 36-41, 1989.

RAY, D.; SARKAR, B. K.; RANA, A. K.; BOSE, N. R. The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres. **Composites Part A**, v. 32, p. 119-127, 2001.

ROBINS, J. **Phenolic Resins. Structural Adhesives, Chemistry and Technology**. New York: Plenum Press, 1986.

ROSATO, D. V. **Designing with Reinforced Composites: Technology, Performance, Economics**. 1 ed. Munich, Vienna, New York: Hanser; Cincinnati: Hanser-Gardner, 1997.

SAUNDERS, K. J. **Organic Polymer Chemistry**. 2 ed. New York: Chapman and Hall, 1988.

SKOOG, L. **Infrared absorption spectroscopy**. In: SKOOG, L. **Principles of instrumental analysis**. 4 ed., Saunders College Publishing, 1999.

SPINACÉ, M. A. S.; ALLGANER, K.; BASTOS, F. A.; PEDROSO, A. G., PAOLI, M. A. de. Efeito do teor e tratamento superficial de fibra curauá sobre as propriedades mecânicas de compósitos com polipropileno reciclado. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 6, 2001, Gramado, RS. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Gramado, RS: Abpol, 2001. CD-ROM.

SUDDELL, B. C.; EVANS, W. J.; ISAAC, D. H.; CROSKY, A. A survey into the application of natural fibre composites in the automotive industry. In: Fourth International Symposium on Natural Polymers and Composites (ISNaPol), 4, 2002, São Pedro, SP. **Anais Fourth International Symposium on Natural Polymers and Composites**. São Carlos, SP: Embrapa/UNESP/USP-IQSC, 2000. CD-ROM.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 6, 2001, Gramado, RS. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Gramado, RS: Abpol, 2001. CD-ROM.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais**. 4 ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora Campus, 1984.